

Российская Академия наук  
Федеральное агентство научных организаций РФ  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Научный совет по высокомолекулярным соединениям РАН  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН

# ОЛИГОМЕРЫ - 2017

СБОРНИК ТРУДОВ  
XII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Черноголовка, 16 – 21 октября 2017 г.

ТОМ 2

Москва – Черноголовка

2017

УДК 541.6+539.2

ББК 24.7

Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *Э.Р. Бадаמיнова,*  
*М.П. Березин, М.А. Ваниев, В.П. Грачев, С.А. Курочкин*

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Федерального агентства научных организаций  
Российского фонда фундаментальных исследований  
(проект № 17-03-20556)

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Института проблем химической физики РАН

**Олигомеры-2017:** сборник трудов XII Международной  
конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы  
докладов. Т.2. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ  
РАН, 2017. – 220 с.

ISBN 978-5-00077-637-7

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на XII Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017». Приводятся результаты последних исследований и разработок по следующим направлениям: теоретические проблемы олигомерных систем; синтез олигомеров; новые функциональные олигомеры; кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем; олигомеры в нанотехнологиях; олигомеры в решении экологических проблем; природные и биологически активные олигомеры, олигомеры для органической электроники.

Материалы будут полезны всем, кто занимается научной деятельностью и интересуется современными достижениями науки.

ISBN 978-5-00077-637-7 (Том2)

ISBN 978-5-00077-638-4 (Общий)

© Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, 2017

© Институт проблем химической  
физики РАН, 2017

## ОРГКОМИТЕТ

Председатели	<i>С.М. Алдошин, А.А. Берлин</i>
Заместитель председателя	<i>Э.Р. Бадамшина</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, В.Г. Иванова-Мумжиева</i>
Члены оргкомитета	<i>А. Arinshtein, И.В. Голиков, Р.Я. Дебердеев, К. Dushek, С.С. Иванчев, Е.Н. Каблов, В.В. Киреев, А.А. Кульков, Ю.Л. Морозов, А.М. Музафаров, И.А. Новаков, А.Н. Озерин, С.А. Пономаренко, А.Л.Рабинович, V.G. Rostiashvili, I.V. Rubzov, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Хозин, А.Е. Чалых, С.А. Чесноков, В.В. Шевченко, А.А. Ярославов</i>
Программная комиссия	<i>Э.Р. Бадамшина (председатель) М.П. Березин, М.А. Ваниев, В.П. Грачев, С.А. Курочкин</i>

## ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Пленарные доклады	5
Теоретические и расчетные методы в области олигомеров	21
Синтез олигомеров и компонентов олигомерных композиций	26
Кинетика и механизм реакций образования и превращения олигомеров	59
Термодинамика и трансляционные процессы в олигомерных системах	76
Олигомерные нанотехнологии и нанокompозиты	84
Олигомеры для органической электроники	100
Материалы на основе олигомеров и их применение. Структура и свойства полимерных материалов	108
Природные олигомеры. Экологические аспекты использования олигомеров.	190
Олигомеры в медицине и биологии	190
Современные методы исследования олигомеров и полимеров на их основе	203
Технология	209
Авторский указатель	212

## *Пленарные доклады*

# SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ELECTROSPUN POLYMER NANOFIBERS AND THEIR SIZE-DEPENDENT BEHAVIOR

Arinstein A.

*Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel*

E-mail: mearin@technion.ac.il

Electrospun nanofibers demonstrate unique properties and characteristics without any post-processing, in doing so, these properties depend on the nanofiber diameters. By other words, electrospun nanofibers demonstrate the size-dependent behavior. Explanations based only on the effects of surface tension or near-surface layers, cannot satisfactorily describe the above phenomenon. In contrast the commonly held view that surface effects are dominant, we suggest that in electrospun polymer nanofibers, the internal microstructure plays a more dominant role in the nanofiber reinforcement (the increase of the elastic modulus with the fiber radius decrease) and variation of some thermodynamic properties depending of their diameter (shift in melting and glass transition temperatures, etc.). It is known that the amorphous portion of electrospun nanofiber is partially orientated along the fiber axis. Nevertheless, this ordering demonstrates only a very mild, monotonous increase with fiber diameter decrease, i.e., practically does not depend upon fiber diameter, therefore, this ordering also cannot explain the observed regularities. Thus, the mechanisms resulting in the above phenomenon is up to now an open problem.

We assume that the above size-dependent behavior is caused by confinement-induced phenomena. It is clear that the size-dependent behavior of electrospun polymer nanofibers is to be related to an internal scale parameter being comparable with the fiber diameter. Ji et al. showed that the elastic moduli of polystyrene nanofibers of different molecular weights can be described by one universal curve as a function of fiber radius, scaled by the polymer radius of gyration,  $R_g$  [1]. It seems that this observation indicates that the radius of gyration,  $R_g$ , corresponds to the desired scale. However, the crossover to the size-dependent behavior in the above dependence occurs at  $R/R_g \sim 25-30$ , therefore the radius of gyration,  $R_g$ , is too small to be considered as the required internal system scale.

To clarify the problem, a number of mechanisms resulting in size-dependent behavior of electrospun polymer nanofibers, are discussed.

1. Y. Ji, C. Li, G. Wang, J. Koo, S. Ge, B. Li, J. Jiang, B. Herzberg, T. Klein, S. Chen, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich. // *Europhys. Lett.* 2008, V. 84, 56002.

## ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Джардималиева Г.И., Иржак В.И.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.*

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

В последние годы неуклонно возрастает интерес к нанокomпозиционным материалам на основе эпоксидных полимеров, которые широко востребованы в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других высокотехнологичных отраслях промышленности [1].

В настоящей работе рассмотрены особенности формирования и физические свойства эпоксидных нанокomпозитов с углеродными (нанотрубки, графены, графит), металлсодержащими и алюмосиликатными наночастицами (НЧ). Обсуждено значение взаимного влияния на структуру нанокomпозита как матрицы, так и НЧ. Вне зависимости от того, вносят наполнитель в реакционную систему, или он образуется *in situ* в процессе формирования матрицы, ее структура изменяется в большей или меньшей степени по сравнению с ненаполненным отвержденным эпоксидным связующим. Очевидно, что добавки НЧ благодаря их огромной удельной поверхности и высокой поверхностной энергии могут повлиять на кинетику процесса отверждения, которую описывают эмпирическим уравнением  $\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$ , где  $\alpha$  – глубина превращения эпоксидных групп,  $m + n$  определяет общий порядок реакции. Взаимодействие НЧ с эпоксидной смолой формирует межфазные слои, играющих важную роль в определении механических свойств нанокomпозитов, обеспечивая передачу напряжения от матрицы к наполнителю. Концентрационная зависимость электро- и теплопроводности связана с проблемой перколяции.

Обсуждаются области применения эпоксидных нанокomпозитов, обусловленные как физико-механическими характеристиками эпоксидной матрицы, ее прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и уникальными свойствами НЧ (оптические, магнитные, электрофизические, проводящие, антибактериальные и т.д.).

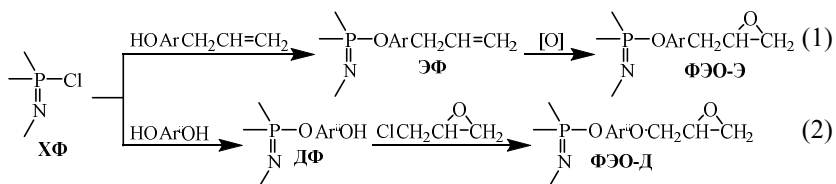
Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0025).

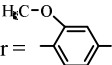
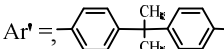
1. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. *Высокомолекулярные соединения. А.* 2017, 59. №5 (в печати).

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВ

Киреев В.В., Филатов С.Н., Биличенко Ю.В., Сиротин И.С.  
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
 Москва, Россия  
 E-mail: kireev@muctr.ru

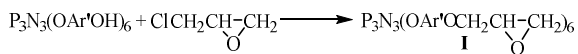
Фосфазенсодержащие      эпоксидные      олигомеры      (ФЭО)  
 синтезированы по схемам



где Ar =  Ar' = , XФ - циклические хлорфосфазены [PNCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> с n=3 (ГХФ), 4 (ОХФ), а также их смеси с высшими гомологами (n=3-8).

Промежуточные эвгенольные производные ГХФ и ОХФ являются индивидуальными кристаллическими веществами, эпексидирование которых избытком м-хлорнадбензойной кислоты в среде дихлорметана приводит к образованию соответствующих ФЭО-Э по схеме (1) с одновременным протеканием побочных реакций присоединения образующейся м-хлорбензойной кислоты к оксирановому циклу и частичной гидратации последнего. Указанные побочные превращения протекают и при эпексидировании эвгенольных производных на основе смеси XФ с n=3-8, особенно заметно для высших гомологов с n=5-8. Тем не менее, полученные ФЭО-Э имеют эпексидное число 15-16, содержат 7-8% фосфора и образуют при отверждении негорючие композиции.

Диановые эпексифосфазены типа ФЭО-Д [схема (2)] синтезировали взаимодействием гексагидроксиарилоксициклотрифосфазена (ДФ-3) с эпихлоргидрином в присутствии карбоната калия





Полученные олигомеры по данным MALDI-TOF наряду с искомым I ( $m/z=1836$ ) содержали незначительные количества более длинноцепочечных продуктов присоединения диана к оксирановым циклам; олигомеры имели эпоксидное число в пределах 12-13 и содержали около 5% фосфора.

Наиболее перспективным и простым является одnoreакторный (one-spot) метод синтеза ФЭО-Д, осуществляемый в среде избытка эпихлоргидрина как реагента и как растворителя: после растворения в нем ГХФ и избытка диана к раствору добавляли по частям твердый КОН и вели процесс при 60-65°C. В этих условиях полного замещения хлора в ГХФ не происходит, а реакционная смесь содержит обычную эпоксидную смолу, образовавшуюся из избытка диана, и олигомера ФЭО-Д, состоящего из циклотрифосфазеновых соединений с 1 или 2 незамещенными атомами хлора и 4-5 эпоксидиановыми группами. По данным элементного, функционального анализов и ГПХ в зависимости от исходного соотношения диан:ГХФ полученный олигомер может содержать до 50 мас.% ФЭО-Д, 1.5-2.5% фосфора и 1.25-2.25% Cl.

Для понижения функциональности ДФ-3 часть атомов хлора в исходном ГХФ сначала частично замещали монофенолятом, затем дифенилолпропаном и после эпоксидирования смешанных производных получали ФЭО-Д с эпоксидным числом 7-11, содержащие по данным спектров MALDI-TOF, набор соединений с 2, 3 и 4 оксирановыми группами, число которых можно регулировать соотношением моно- и дифенолов при синтезе смешанных ДФ-3.

ФЭО-Д с  $\geq 2$  эпоксидными группами отверждаются обычными для олигоэпоксидов отвердителями и образуют полностью негорючие композиции, механические и диэлектрические характеристики которых находятся на уровне или выше промышленных аналогов.

Отвержденные смеси обычных олигоэпоксидов и ФЭО-Д, содержащие более 50 мас.% последних, в обычных условиях не поддерживают горения или вовсе не горят (КИ 28-35).

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ

Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.

*Polymate Ltd - Israel Research Center, Migdal HaEmek, Israel,*

E-mail: pgkudr89@gmail.com

E-mail: figovsky@gmail.com

Водорастворимые силикаты щелочных металлов являются уникальными компонентами в различных практических приложениях. Однако они имеют существенные недостатки, которые связаны с наличием щелочных металлов в их составе.

Кроме гидроксидов щелочных металлов, существует множество других сильных оснований, главным образом органических. Высокие концентрации силикатов можно получить прямым растворением кремнезема в водных растворах, например, четвертичных аммониевых оснований  $NR_4OH$ , где R — алифатические, ароматические или гетероциклические радикалы или их замещенные.

Растворы силикатов четвертичного аммония имеют ряд отличий от свойств минеральных жидких стекол. К ним относятся:

- низкая вязкость растворов, при одинаковом содержании  $SiO_2$ ;
- высокая устойчивость растворов к гелеобразованию, при больших значениях силикатного модуля;
- хорошая совместимость их растворов органическими веществами - спиртами, кетонами и др.
- превращение в чистый оксид кремния при достаточно низкой температуре. Это свойство особенно важно, при их использовании в качестве связующего, при получении неорганических композитов.

Нами были исследованы свойства водорастворимых высокомолекулярных силикатных олигомерных систем и предложена технология получения. Показано, как эти олигомерные системы трансформируются, от низших олигомеров к высшим, с последующим образованием коллоидных дисперсий диоксида кремния и реализацией золь-гель-процесса. Исследованы различные аспекты использования этих материалов в качестве связующих при получении композитов. Синтезированные продукты показали возможность их применения для производства различных огнестойких материалов. Они позволили разработать технологию производства новых наноконпозиционных материалов и кислотостойких покрытий для защиты агрессивных сред.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМОТВЕРЖДАЕМЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Кузнецов А.А.

*Институт синтетических полимерных материалов*

*им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва,*

E-mail: kuznets24@yandex.ru

Доклад представляет обзор серии работ, выполненных под руководством автора в области математического моделирования процесса отверждения олигомерных систем в толстостенных изделиях, а также в области синтеза новых олигомеров для высокотемпературных применений.

Работы по первому направлению включают экспериментальное исследование кинетики отверждения эпоксиаминных композиций и циановых эфиров полифенолов бис-фенолов и в изотермическом и динамическом режиме с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии, определение энергии активации и вида брутто-кинетического уравнения для описания процесса тепловыделения при отверждении. Приводится пример использования полученных кинетических данных для расчета температурных и конверсионных полей при отверждении эпоксиаминных композиций в толстостенных изделиях с применением средств математического моделирования.

Работы по второму направлению включают поисковый синтез новых термоотверждаемых олигоимидов (ОИ), в том числе, линейных ОИ, содержащих непредельные группы на концах цепи или в боковых цепях, и ОИ с концевыми фталонитрильными фрагментами. Особое внимание уделено синтезу новых звездообразных ОИ с концевыми реакционными группами на основе новых трех- и тетрафункциональных мономеров и мономеров типа АВ. Более подробная информация по указанным направлениям работ содержится в нескольких представленных на конференции стендовых докладах с участием автора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-01119).

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ И МОНОМЕРОВ УРЕТАНОВОГО, ЭПОКСИДНОГО И МЕТАКРИЛОВОГО РЯДОВ В СОЧЕТАНИИ С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Новаков И.А., Ваниев М.А.

*Волгоградский государственный технический университет,*

*Волгоград, Россия*

E-mail: vaniev@vstu.ru

Развитие технологий, базирующихся на использовании полимеризующихся композиций (ПК) для ускоренного формирования полимеров со специальными свойствами (морозостойких, оптически прозрачных; с пониженной горючестью; тепло- и химстойких, электропроводящих и др.), а также предназначенных для послойного формирования моделей и изделий по аддитивному принципу, обуславливает актуальность исследований в области разработки новых ПК, отвечающих современным требованиям и обеспечивающих при этом максимальное замещение импортных ингредиентов на отечественные.

В докладе представлены результаты исследований, проводимых в рамках направления, ориентированного на установление физико-химических закономерностей создания ПК с использованием олигомеров и мономеров уретанового, эпоксидного и метакрилового рядов. Изучаемые объекты отверждаются в условиях катионного и радикального фотохимического инициирования, а также по механизму уретанообразования. В качестве высокомолекулярных модификаторов, целенаправленно регулирующих структуру и свойства материалов, разрабатываемые ПК содержат обоснованно подобранные растворенные термопласты, каучуки и блоксополимеры.

На основании результатов исследований процессов растворимости высокомолекулярных модификаторов, реологических характеристик составов на основе уретановых, эпоксидных и (мет)акриловых олигомеров и мономеров, изучения особенностей полимеризации ПК и параметров образующейся микро- и макроструктуры, разработаны общие принципы создания новых функциональных материалов, предназначенных для практического использования при формировании покрытий, в технологии 3D-прототипирования, в том числе, с применением светодиодной техники.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (код проекта 15-03-00437).

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ

Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
E-mail: [ponomarenko@ispm.ru](mailto:ponomarenko@ispm.ru)

Функциональные олигомерные материалы играют важную роль при создании различных устройств органической электроники и фотоники – от гибких и растяжимых проводников на полимерной подложке до органических полевых транзисторов, сенсоров и фотоэлементов. В докладе будут рассмотрены последние достижения ИСПМ РАН в целенаправленном молекулярном дизайне, синтезе и применении функциональных олигомеров различных классов в таких устройствах, а именно: 1) функциональных кремнийорганических олигомеров для повышения печатаемости и адгезии серебряных чернил к полимерным подложкам [1]; 2) самоорганизующихся органических полупроводников на основе олиготиофенфениленов и бензотиено[3,2-*b*][1]битиофена [2]; 3) линейных олиготиофенфениленов и олигофенилоксазолов с высоким квантовым выходом люминесценции в растворе и тонких пленках [3,4]; 4) разветвленных и дендритных олигоарилсиланов для оптоэлектроники и фотоники [5,6] и 5) звездообразных донорно-акцепторных олигомеров для органической фотовольтаики [7-9].

Работа по звездообразным донорно-акцепторным олигомерам выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-01380), по разветвленным и дендритным олигоарилсиланам – РФФИ (проект 16 03-01118), по двумерным органическим полупроводникам – РФФИ (проект 16-29-05321), по олиготиофенфениленам – РФФ (проект 15-12-30031).

1. Kirikova M.N., *at. al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4, No. 11. P. 2211.
2. Borshchev O.V., *at. al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. No. 5. P. 885.
3. Kudryashova L.G., *at. al.* // ACS Appl. Mater. Int. 2016. V.8. P.10088.
4. Skorotetcky M.S., *at. al.* // Dyes and Pigments. 2017. V. 141. P. 128.
5. Borshchev O.V., *at. al.* // Org. Photonics Photovolt. 2017. V. 5. P. 1.
6. Uekert T., *at. al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2016. V. 155. P. 1
7. Luponosov Y.N., *at. al.* // Org. Electron. 2016. V. 32. P. 157.
8. Min J., *at. al.* // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. No. 25. P. 4543.
9. Kozlov O.V., *at. al.* // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. No. 7. P. 1700024

# НЕКЛАССИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ ЛИПИДОВ БИОМЕМБРАН: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рабинович А.Л.<sup>1</sup>, Талис А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
РАН, Москва, Россия*

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Наиболее распространенные компоненты молекул фосфолипидов (образующих основу природных мембран) – это неразветвленные углеводородные цепи. Они имеют общие особенности в химическом строении (по количеству атомов углерода, по расположению в цепи двойных связей и их конфигурации и т.д.). Причины существования этих общих особенностей в литературе не обсуждались. В работе показано, что обсуждаемая общность строения углеводородных цепей определяется причинами фундаментального характера: соответствием этого строения определенным некристаллографическим симметричным конструкциям, возникшим в результате вложения (установления взаимно-однозначного соответствия) подструктур высокосимметричных неевклидовых (но локально-евклидовых) структур в трехмерное евклидово пространство. Проблема отображения этой (неклассической) симметрии рассмотрена здесь в математическом формализме определенных разделов алгебраической геометрии и топологии, в развитие алгоритма, описанного ранее [1]. Анализ симметричных свойств разных цепей позволяет поставить вопрос об установлении симметричной обусловленности взаимосвязей между строением и свойствами разных компонентов молекул липидов мембран [2], выявленных с помощью компьютерного моделирования (методами молекулярной динамики и Монте-Карло).

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета (гос. зад. № 0221-2014-0033).

1. *Samoylovich M.I., Talis A.L.* // Acta Cryst. 2014. V. A70. С. 186-198.

2. *Рабинович А.Л.* В кн.: Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009, 409-454.

# НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Розенцвет В.А.

*Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия*

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Полимеры и сополимеры сопряженных диенов (1,3-пентадиена, изопрена, бутадиена и др.), получаемые в промышленности методом катионной полимеризации, находят широкое применение в качестве адгезивов, пластификаторов и компонентов термопластичных красок для разметки дорог. Характерной особенностью строения катионных полидиенов является их пониженная ненасыщенность. Согласно общепринятому мнению это связано с протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур.

В настоящей работе методами ЯМР-спектроскопии исследовано строение поли-1,3-пентадиена и полиизопрена, синтезированных в присутствии различных катионных каталитических систем. Сравнительный анализ положения сигналов атомов углерода с расчетными значениями, а также с соответствующими сигналами природных циклических олигодиенов, позволяют сделать вывод, что шестичленные циклические структуры в синтезированных полидиенах отсутствуют. Среднечисленная функциональность макромолекул полидиенов по начальным и конечным звеньям во всех случаях существенно выше единицы и заметно возрастает с ростом конверсии мономера. На основе полученных результатов был предложен новый механизм процесса катионной полимеризации сопряженных диенов. Пониженная ненасыщенность полидиенов связана с протеканием в ходе полимеризации реакции передачи растущей цепи на полимер. В результате этой реакции происходит взаимодействие растущей макромолекулы с двойной связью полимерной цепи другой макромолекулы («мертвой» или растущей) с образованием разветвленных структур.

В практическом плане полученные результаты позволяют разработать новый подход к синтезу разветвленных полидиенов и полиолефинов с заданными молекулярными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 17-43-630945).

## ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ: МЕХАНИЗМ, КАТАЛИЗ, ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

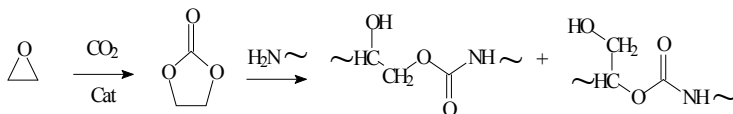
Тигер Р.П.<sup>1</sup>, Левина М.А.<sup>1</sup>, Забалов М.В.<sup>1</sup>, Милославский Д.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: tiger@chph.ras.ru;

Зеленая химия полиуретанов – новое направление в области высокомолекулярных соединений, возникшее в последние годы в связи с современными экологическими проблемами и попытками уйти от классической технологии производства полиуретанов с применением высокотоксичных изоцианатов, получаемых к тому же с использованием такого опасного отравляющего вещества, как фосген. Среди неизоцианатных (т.н. “isocyanate free”) способов получения полиуретанов, имеющих перспективы практической реализации, наибольший интерес представляют реакции первичных аминов с циклокарбонатами, при этом последние можно получать путем каталитической фиксации CO<sub>2</sub> эпоксидами – процесса, весьма благоприятного в экологическом отношении.



В докладе представлено современное состояние исследований реакций, лежащих в основе получения неизоцианатных гидроксиуретанов, и способов управления ими. Рассмотрены имеющиеся в настоящее время сведения о механизме присоединения аминов к циклокарбонатам, роли среды и механизме катализа этой реакции, а также механизме присоединения диоксида углерода к эпоксидам под действием различных каталитических систем. Обсуждается также такая проблема зеленой химии, как возможность использования для синтеза новых уретанов возобновляемого растительного сырья, в частности, триглицеридов ненасыщенных кислот – компонентов растительных масел, которые путем окисления переводятся в эпоксициклические аналоги, а затем по реакции с CO<sub>2</sub> – в олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами в цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00146).



# ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ОТВЕРДИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Чалых А.Е.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
Москва, Россия;*

E-mail: chalykh@mail.ru

Рассмотрены методы определения термодинамических параметров взаимодействия компонентов, вступающих в химические реакции в процессе смешения. Показано, что процесс взаимодиффузии сопряженных фаз протекает в две стадии. На начальных стадиях в зоне взаимодиффузии формируется типичный для систем полимер - растворитель концентрационный профиль, в котором реализуются градиентные растворы, состав которых плавно изменяется при переходе от одного компонента к другому. Скорость движения изоконцентрационных плоскостей на этом этапе линейна в координатах  $X - t^{1/2}$ . Это означает, что на начальных стадиях процесса реализуется диффузионный механизм смешения компонентов, что позволяет определять коэффициенты взаимодиффузии компонентов. На второй стадии в зоне взаимодиффузии происходят изменения, связанные с формированием фрагментов пространственно сшитых структур. На этой стадии нарушается линейность движения изоконцентрационных плоскостей, вплоть до полной стабилизации положения профиля распределения концентрации. Показана возможность определения трансляционных коэффициентов диффузии и расчета ММ фрагментов сеток.

Обобщены экспериментальные данные по температурным зависимостям коэффициентов самодиффузии алифатических и ароматических диаминов, кетиминов, олигоамидов. Построены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии и парциальных коэффициентов самодиффузии.

Экспериментальные данные по взаимо- и самодиффузии были использованы для определения химических потенциалов отвердителей и парных параметров взаимодействия Флори-Хаггинса. Показано, что практически для исследованных систем параметр Флори-Хаггинса меньше критического значения. Однако с увеличением ММ олигомеров параметр Флори-Хаггинса возрастает и достигает критического значения при  $MM \approx 10^4$ .

Определены интегралы кластеризации молекул отвердителей в растворах эпоксидных олигомеров, рассчитано эффективное число молекул отвердителей в ассоциатах. Показано, что наибольшую склонность агрегирования молекул в кластеры проявляют ароматические диамины.

# РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ОЛИГОМЕРОВ

Черникова Е.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: chenikova\_elen@mail.ru

В последние десятилетия активно развиваются синтетические подходы к синтезу функциональных олигомеров заданной топологии, с регулируемым распределением в цепи мономеров и заданной функциональностью концевых групп. Среди полимеризационных процессов наиболее востребованными для синтеза виниловых олигомеров и полимеров являются различные варианты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, которые основаны на обратимых реакциях макрорадикалов со специальными агентами обрыва или передачи цепи. Одним из них является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ), преимущества которой заключаются в толерантности к функциональным группам мономеров, мягкие условия проведения и широкий выбор способов инициирования, возможность осуществления в массе, органических и водных средах, в сверхкритических средах, в условиях гетерофазной полимеризации.

В докладе обсуждаются особенности кинетики и механизма ОПЦ-процесса и его применение для синтеза функциональных олигомеров на основе ряда виниловых мономеров [1]. Рассматриваются способы удаления и модификации концевой тиокарбонильной группы. Обсуждается использование олигомеров в гетерофазном синтезе блок-сополимеров [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-30007) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-53-76007, 17-03-00131).

1. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2017. Т. 59. № 2. С. 93–123.

2. Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Tolkachev A.V., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kozhunova E.Yu., Khokhlov A.R. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 24522 – 24536.

## АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ФОТОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук,  
603950, Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49,  
E-mail: sch@iomc.ras.ru*

Современный этап развития науки и техники характеризуется скачкообразным ростом применения тех или иных продуктов, полученных с использованием аддитивных технологий. Их применение позволяет на порядок ускорить создание конструкторских и дизайнерских прототипов, макетов, оснастки для литья, мастер-моделей, восстановление объектов по данным рентгеновской, акустической или ЯМР-томографии в медицине, криминалистике и т.д. Из более чем десятка аддитивных технологий фотополимеры на основе олигоэфир(мет)акрилатов используются в стереолитографии (технология SLA и проекторная стереолитография DLP) и в технологиях MJM и PolyJet - 3D-печать фотополимерами, которые позволяют создавать композитные конструкции из фотополимерных смол с различными физическими характеристиками. В состав фотополимеров входят реакционноспособные олигомеры и (или) мономеры ((мет)акрилаты или эпоксиды); фотоинициаторы и активаторы их разложения; инертные и активные наполнители, регуляторы, стабилизаторы, ингибиторы, пластификаторы и т.п. В зависимости от типа реакционноспособных групп фотоиницирующая система может быть радикальной или ионной (как правило, катионная). Известны композиции, представляющие собой смесь акриловых и эпоксидных олигомеров и соответственно двух разнотипных фотоиницирующих систем. Введение различных добавок в жидкие ФПК позволяет получать полимеры с определенным набором свойств - физико-химических, биологических и т.д. В докладе рассмотрены различные варианты аддитивного синтеза с использованием фотополимеров, профессиональные 3D-принтеры, составы фотополимерных композиций и характеристики конечных изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3, РФФИ №15-43-02603-р\_поволжье\_a.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ИОННОГО И УРЕТАНОВОГО ТИПА

Шевченко В.В.<sup>1</sup>, Клименко Н.С.<sup>1</sup>, Грищенко В.К.<sup>1</sup>, Стрюцкий А.В.<sup>1</sup>,  
Королович В.Ф.<sup>2</sup>, Гуменная М.А.<sup>1</sup>, Цукрук В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Киев, Украина*

<sup>2</sup>*School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of  
Technology, Atlanta, USA*

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Реакционноспособные олигомеры с различными функциональными группами и фрагментами в своём составе являются перспективным направлением исследований в полимерной химии. Например, введение в состав олигомеров ионных групп привело к появлению олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ), сочетающих свойства ионных жидкостей с особенностями олигомерного состояния вещества [1].

Представлены подходы к приданию реакционной способности протонным и апротонным ОИЖ линейного строения, методы их функционализации, в т.ч. с введением в их состав двух типов основных центров. В этом же аспекте рассмотрено получение амфифильных уретаносодержащих гиперразветвлённых ОИЖ, органо-неорганических звёздообразных ОИЖ силсесквиоксанового типа. Также рассмотрены методы функционализации олигомеров на основе растительных масел, путём сочетания уретаносодержащих фрагментов с ионными, аминными, гидроксильными и ненасыщенными группами.

Изложены особенности структурообразования в данных системах, а также их свойства. Показана возможность получения на основе синтезированных ОИЖ блочных полимеров в жидком агрегатном состоянии за счёт реакций ионного удлинения и ионной сшивки. Рассмотрены области возможного применения ОИЖ.

Исследование выполнено при поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (проект № 16-17), National Science Foundation DMR 1505234 and CBET 1402712 projects (USA).

1. Xu W., Ledin P. A., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 12570.

*Теоретические и расчетные  
методы в области олигомеров*

# О ВЛИЯНИИ ЖЕСТКОСТИ МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СЕТОК НА РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ МЕЖДУ УЗЛАМИ СШИВКИ

Жаворонок Е.С.<sup>1</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия,  
E-mail: zhavoronok\_elena@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Москва, Россия

Молекулярная масса фрагмента между узлами сшивки  $M_C$  является одной из основных характеристик трехмерных полимеров и определяет такие характеристики, как эластичность, набухание, термостабильность и пр. Для оценки  $M_C$  редкосшитых полимерных сеток разработаны известные уравнения Нильсена, Флори – Ренера, Гута – Джеймса – Марка. Однако их применение к густосшитым сеткам часто дает аномальные результаты. Ранее нами была проведена модификация уравнения Нильсена для густосшитых эпоксиаминных сеток, причем показано, что константа этого уравнения зависит от природы отверждающейся системы. В настоящей же работе предпринята попытка связать указанную константу с жесткостью фрагментов между узлами сшивки.

Исследования проводили с использованием собственных экспериментальных данных и опубликованных результатов других авторов для эпоксиаминных систем разной природы. Основными объектами исследования были диановый эпоксидный олигомер (ЭО) Epikote 828, циклоалифатический ЭО Eponex 1510, глицидиловые эфиры олигооксипропиленди- и триолов марок Лапроксид, а также олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 и 4,4'-диаминодифенилсульфон в качестве отвердителей ЭО.

Предложено учитывать жесткость фрагмента между узлами сшивки путем введения в модифицированное уравнение Нильсена величины размера статистического сегмента полимерной цепи  $A_N$ :

$$T_g - T_{g0} = k'_\Sigma \frac{A_N}{M_C}$$

где  $T_g$  и  $T_{g0}$  – температуры стеклования отверждающегося и предельно отвержденного образца;  $k'_\Sigma$  – константа, не зависящая от природы эпоксиаминной системы.

Для анализируемых фрагментов между узлами сшивки величину  $A_N$  рассчитывали как для гипотетического полимера с соответствующим звеном; затем проводили статистическое усреднение, с учетом того, что сетка состоит из фрагментов различной природы. Показано, что для эпоксиаминных систем различной природы  $k'_\Sigma = 9.9 \pm 0.9$  кг·К/моль·Анг, что позволяет применять указанное уравнение для оценки  $M_C$  густосшитых эпоксиаминных сеток. Результат расчета соответствует идеальной структуре густосшитой сетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-08-02351).

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕРМОТВЕРЖДАЕМОМ ЭПОКСИДНОМ КОМПАУНДЕ

Кузнецов А.А.<sup>1</sup>, Каминский В.А.<sup>1</sup>, Астахов П.А.<sup>2</sup>, Серый П.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Суперпласт», Москва, Россия*

<sup>3</sup>*НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей»,  
С.-Петербург, Россия*

E-mail: kuznets24@yandex.ru

Представлен пример расчета распределения текущих значений температуры и конверсии при отверждении эпоксидного компаунда в образце, имеющем форму полубесконечной пластины заданной толщины. Математическая модель процесса представлена в виде системы дифференциальных уравнений (СДУ), описывающих изменение температуры во времени вследствие теплопроводности, осложненное тепловыделением в ходе химической реакции, а также изменение скорости реакции в зависимости от температуры и для выбранной кинетической модели реакции. Решение СДУ проводится методом численного интегрирования с использованием стандартных программных средств, в частности, пакета Maple<sup>R</sup>. Результаты расчета представлены в виде кривых распределения мгновенной температуры и конверсии для выбранных геометрических точек в отверждаемом блоке. Исходными данными для расчета являются температура на внешней поверхности, теплофизические характеристики компаунда, тепловой эффект и кинетические характеристики процесса отверждения. Энергия активации отверждения может быть определена обработкой экспериментальных данных ДСК для разной скорости нагрева образца по методу Киссинджера–Озавы, методу Фридмана или по оригинальному методу, предложенному авторами. Обсуждается проблема выбора модели реакции и определения кинетических параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение с экспериментом. Представленная методология расчета температуры и конверсии носит общий характер и может быть использована для нахождения оптимальных условий отверждения компаундов разного типа.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Соловьев М.Е.<sup>1</sup>, Раухваргер А.Б.<sup>1</sup>, Иржак В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: soloviev56@gmail.com

Сетчатые эластомеры специального назначения, получаемые на основе олигомеров с функциональными группами, имеют чрезвычайно широкий спектр областей применения. В зависимости от густоты и топологии физической и химической сетки, определяемой типом и содержанием функциональных групп в исходном олигомере, свойства их могут изменяться в диапазоне от жестких стекол до низкомолекулярных высокоэластичных гелей.

В настоящей работе, на основе ранее предложенной теоретической модели эластомеров с локализованными межмолекулярными взаимодействиями проанализировано влияние распределения по энергиям функциональных групп на вязкоупругие свойства сетчатого полимера. Показано, что в зависимости от густоты физической сетки и параметров распределения узлов по энергиям деформационные свойства системы меняются от вынужденной эластичности до слабо возмущенной классической эластомерной сетки.

Методом квантово-химического моделирования изучено влияние конкретной химической природы физических узлов на их термодинамические параметры: энергию и энтропию образования. Проведена оценка влияния кластеризации функциональных групп на термодинамические параметры узла.

С использованием молекулярно-динамического моделирования исследована локальная динамика функциональных групп, расположенных вблизи химического узла, и процесс разрушения физических узлов при деформации сетки.



## ОЛИГОМЕРЫ. АДГЕЗИЯ. АДГЕЗИОННАЯ МЕХАНИКА

Турусов Р.А.

*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

E-mail: rob-turusov@yandex.ru

Олигомеры в настоящее время один из самых распространенных источников создания эффективных адгезивов для клеевых соединений и матриц для композитов. Адгезия – явление установления обладающих энергией связей между адгезивом и субстратом. Энергия этих связей и их плотность на поверхности контакта определяет интенсивность адгезионного взаимодействия. Полагаем, что плотность адгезионных связей значительно меньше (скорее всего, на порядки) плотности атомов на единицу площади контакта. Т.е. они сравнительно редки и их можно представить в виде гребенки из упругих стерженьков-связей, перпендикулярных поверхности контакта. Они не касаются друг друга и представляют собой анизотропный слой, в котором нет напряжений, перпендикулярных поверхности стерженьков. У него есть толщина  $h^*$ , модуль упругости  $E^*$  вдоль стержней и модуль сдвига  $G^*$  в плоскости контакта. Для такой анизотропной сплошной среды  $G^*=E^*/2$ . Применение подобных представлений о контактном слое позволило строго решать задачи механики адгезионных соединений и дискретных моделей композитов. Зачем нужна адгезионная механика? – В настоящее время адгезионное взаимодействие характеризуют единственным параметром – адгезионной прочностью. Она представляет собой отношение измеренной в опыте разрушающей склейку нагрузки к измеренной площади склейки. (Это все, что мы умеем.) Однако эта величина оказывается сложной функцией геометрических параметров испытываемых образцов и физических параметров опыта. Стандартизация испытаний не ликвидировала проблему. А тем более по отношению к науке. Построенная на этих представлениях теория позволила решать задачи о концентрации напряжений вблизи краев, строго удовлетворять всем граничным условиям, использовать физически ясные критерии разрушения адгезионных моделей и выработать методы определения из макроэкспериментов истинной адгезионной прочности, характеризующей прочность связи данной пары адгезив – субстрат вне зависимости от геометрии образцов, Здесь будут приведены основы теории, ряд экспериментальных результатов и их объяснение с помощью предлагаемой теории адгезионного взаимодействия.

*Синтез олигомеров  
и компонентов олигомерных  
композиций*

# SYNTHESIS OF SOME (HYDROXYNAPHTHYL)OXY SUBSTITUTED 1,3,5-TRIAZINE OLIGOMERS MIXTURES

Bulavka V.N.

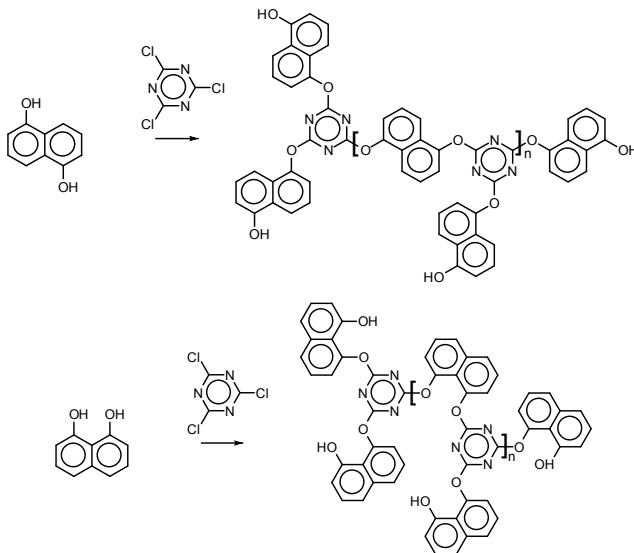
*Scientific Research Phototechnical Institute Co., Ltd.*

*Mendeleev sq. 2, building. 39a, Pereslavl-Zalesskiy, Yaroslavl reg., 152025,  
Russian Federation.*

E-mail: v.bulavka@mail.ru

Earlier we have reported reaction of (substituted) diphenols with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine resulted in formation of oligomeric mixtures [1].

Here we present synthesis of some (hydroxynaphthyl)oxy substituted oligomeric mixtures, bearing one, two, three and four 1,3,5-triazazine rings.



Reaction of 1,5- and 1,8- naphthalenediols, 3 moles, with cyanuric chloride, 1-1.5 moles, leads to desired compounds mixture ( $n = 0, 1, 2, 3$ ). By this way 1,5- and 1,8-hydroxynaphthyl)oxy derivatives of 1,3,5-triazines, were thus obtained.

1. Bulavka V. N., Aristov V. F. Oligomers-2011 (IV International school-conference, Kazan, 30.05-04.06.2011.). Abstracts, v. 2, p. 31.

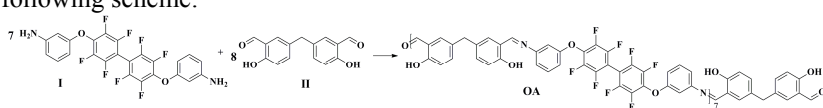
## SYNTHESIS OF CORE-FLUORINATED OLIGO(AZOMETHINE) WITH HYDROXYL AND ALDEHYDE END GROUPS

Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V.  
*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine*  
E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Polyazomethines (PAMs) shows good thermal and environmental stability, mechanical strength, nonlinear optical, semiconducting and liquid crystalline properties, ability to form metal chelates etc. The main way of PAMs synthesis is reaction of dialdehydes with diamines. However, as a rule, the produced polymers are characterized by limited solubility. One of possible ways for solving this problem is the obtaining azomethine-containing oligomers with reactive end-groups and multiblock (MB) copolymers based on them. Thus, the combination of microphase separation in MB copolymers with self ordering occurring on a molecular scale can provide interesting properties compared to random copolymers.

The introduction of fluorine atoms into the macromolecules enhances thermal stability as well as allows reducing their dielectric constant, the refractive index, optical and dielectric losses. The presence of flexible ether linkages in the oligomer and polymer chains is sufficient both to improve solubility and to impart liquid crystalline properties to them. Finally, the functional groups along macromolecular backbones may provide a route to further functionalization of such materials (creation of multifunctional polymer systems).

Therefore, in this study, core-fluorinated hydroxyl-functionalized oligo(azomethine) (OA) with aldehyde-terminated groups was obtained from monomers I and II (molar ratio 7 to 8 respectively) according to the following scheme:



The resulting oligomer is pale yellow powder soluble in most common organic solvents. The structure of the synthesized OA was determined by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectrometry techniques, and obtained data were in full agreement with the proposed structure. According to the calculation based on Carothers equation a degree of polymerization of the OA is about 7.

The properties of the oligomeric OA system reported here will be investigated in due course.

## ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

Атовмян Е. Г.<sup>1</sup>, Шека Е.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Российский Университет дружбы народов, Москва, Россия*

E-mail: atovmyan@icp.ac.ru

В докладе будет рассмотрено следующее:

- электронное строение молекулы C<sub>60</sub> и ее реакционная способность;
- полимеризация C<sub>60</sub> в жестких условиях физических экспериментов (твердая фаза, высокие температуры, давления, излучения, сдвиговые напряжения и т. п.);
- химическая активация C<sub>60</sub>, вызывающая олигомеризацию фуллерена в мягких условиях (растворы, комнатная или умеренно повышенная температура, нормальное давление);
- анионная олигомеризация фуллерена, активированного бутиллитием; состав продуктов и их реакционная способность;
- радикальная олигомеризация фуллерена, активированного цианизопротильными радикалами R; состав продуктов и их реакционная способность; энергия образования димеров, тримеров, тетрамеров (RC<sub>60</sub>)<sub>2-4</sub> и топологические особенности этой реакции;
- изменение реакционной способности молекулы C<sub>60</sub> в зависимости от числа присоединившихся частиц;
- «сильно замещенный» фуллерен как новый полифункциональный реагент для синтеза звездообразных полимеров.

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации 01201055317.

## СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Баранцова А.В., Филипович А.Ю., Грищенко В.К., Бусько Н.А.,  
Гудзенко Н.В., Фальченко З.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Киев, Украина*

E-mail: oligomer8@bigmir.net

Использование биологического сырья в последнее время становится приоритетным направлением для полимерной науки, что объясняется экономическими и экологическими преимуществами, возможностью создания передовых технологий синтеза полимеров. Цель данной работы – комплексное исследование синтеза реакционноспособных производных растительных масел с функциональными группами для получения полимерных материалов с определенными свойствами.

Известно, что свойства материалов в значительной степени зависят от введения в структуру полимера функциональных групп. Поэтому были изучены возможности функционализации растительных масел различными методами. В результате получены амиды, гидразиды, акрилаты, триизоцианаты, эпоксиды, циклокарбонаты, хлорсодержащие- и кремнийсодержащие олигомеры, которые были использованы для модификации полимеров разной химической природы и синтеза блок-сополимеров различного назначения. В качестве объектов исследования были выбраны касторовое, льняное, соевое и подсолнечное масла. Функционализированные масла были изучены в качестве модификаторов каучуковых композиций, лакокрасочных материалов, эпоксидных полимеров, что обеспечило увеличение предела прочности, динамических характеристик и других ценных свойств отвержденных композитов. На основе синтезированного триизоцианатуретанглициерида и олигодиенов с концевыми функциональными группами разработаны блоксополимеры с повышенными физико-механическими свойствами (предел прочности увеличивается в 2-3 раза, относительное удлинение в 6-10 раз по сравнению с полиуретановыми материалами на основе касторового масла). На основе олиготриолов с акрилатными связями в структуре были получены полимеры двойного отверждения. На основе хлорсодержащих растительных масел были получены самозатухающие полиуретановые материалы. На основе циклокарбонатов разработаны эпоксиуретановые безизоцианатные полимерные материалы.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ ОЛИГОФЕНОЛОВ С ШИФФОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Бекташи Н.Р., Джафаров В.Д., Мамедов Б.А.

*Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана*

*Sumgait, Az 5004, ул. С. Вургуня, 124,*

E-mail: ipoma@science.az

Исследование металлохелатов азометиновых лигандов является одним из перспективных направлений высоких технологий, в частности, при создании материалов с представляющими практический интерес оптическими свойствами, металлосодержащих мономеров и полимеров, магнитоактивных, фотохромных и жидкокристаллических систем.

Целью данной работы является создание новых типов структурно упорядоченных, конформационно настраиваемых каталитических систем на основе комплексов состоящих из ди-, три- и олиготолилазометинфенолов и ряда переходных металлов:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . На основе ди-, три- и олиготолилазометинфенолов и ацетатов  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  и  $Pb^{+2}$  синтезированы ряд полимерных металлокомплексов.. Физико-химическими и спектральными методами анализа определены их составы и структуры. Показано, что испытанные планарные ди-, три- и олигофенолы с шиффовыми заместителями при нормальных условиях активно взаимодействуют ацетатами двухвалентных цинка, кобальта, меди и свинца и образуют интенсивно окрашенные металло-полимерные комплексы состоящие в зависимости от условия получения из растворимых (17.7-100%) и нерастворимых (22.9-70.6%) фракции с  $M_w$  и  $M_n$  колеблющихся пределах 690-910 и 1690-2850 соответственно. Показано, что кроме медного комплекса ди- и тритолилазометинфенола ( $T_{пл.} = 183^{\circ}C$ ) полученные комплексы не плавятся вплоть до  $250^{\circ}C$ . Комплексы  $Co^{+2}$  и  $Cu^{+2}$  с олиготолилазометинфенолом характеризуются магнитной чувствительностью в пределах 1.3-3.8. Выявлена антибиотическая активность вновь полученных МПК против ряда тестмикркультур. Особенно высшая ингибирующая активность установлено у комплекса меди с олиготолилазометинфенолом.

## ПЕРОКСИД ВОДОРОДА КАК ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

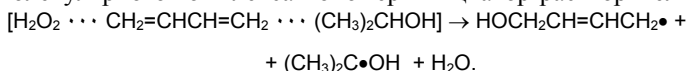
Бойко В.П., Грищенко В.К.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Киев, Украина*

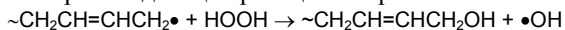
E-mail: boikovita@bigmir.net

Олигодienes с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) чаще всего получают с использованием пероксида водорода (ПВ) в качестве инициатора, который вводит требуемые гидроксильные группы. Преимущества ПВ – низкая стоимость и экологическая безопасность. Для получения полимеров с низкой молекулярной массой требуется большое количество инициатора. Таким образом, процесс получения олигодиенов протекает при низком молярном отношении диена к ПВ.

Используя меченые спирты  $^{14}\text{C}$ , мы показали, что низшие алифатические спирты вводят гидроксилсодержащие фрагменты в состав олигодиена. Мы предполагаем, что генерирование первичных радикалов осуществляется путем согласованного разложения супрамолекулярного комплекса мономер-инициатор-растворитель:



Экспериментально было обнаружено, что одна радиоактивная метка входит в каждую вторую молекулу олигомера независимо от выбранного спирта и конверсии мономера, то есть функциональность по метке равна 0.5. Это означает, что метка входит в олигомер на стадии инициации, а не путем передачи цепи на спирт. Содержание метки не зависит от конверсии мономера, хотя общая функциональность по гидроксильным группам растет с конверсией. Это может реализоваться только в том случае, если обрыв макрорадикалов происходит не через их рекомбинацию, а путем передачи цепи на молекулу ПВ, иначе функциональность по метке была бы равной 1. Константа передачи цепи макрорадикалами на ПВ очень велика. Высокая концентрация ПВ, характерная для олигомеризации, способствует тому, что передача цепи на ПВ является преобладающей реакцией обрыва:



Образующийся в этой реакции гидроксильный радикал при взаимодействии с молекулами олигомера образует радикальный центр, по которому идет рост цепи с образованием разветвления, увеличивая, таким образом, общую функциональность по гидроксильным группам.



# ОКСИМИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОЛИГОКЕТОНОВ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

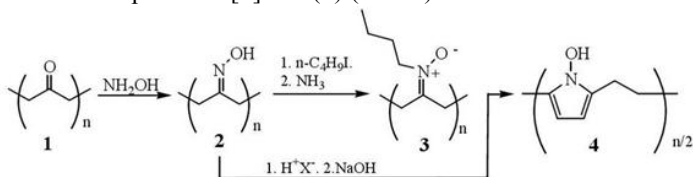
Голодков О.Н., Белов Г.П.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Линейные чередующиеся алифатические поликетоны (ПК) (1) синтезируются сополимеризацией монооксида углерода с алифатическим мономером или с их смесью. Освоенный промышленностью ПК это частично кристаллический полимер с температурой плавления около 220°C, сочетающий маслостойкость, водостойкость, хорошие механические качества с низкой себестоимостью и доступностью исходных мономеров.

Несущественные изменения параметров синтеза ПК позволяют получать олигомеры аналогичной структуры. Наличие в макромолекулах синтезируемых линейных чередующиеся алифатических олигокетонов (ОК) (1) кетогрупп, их строго регулярное расположение, открывает большие возможности для химической модификации этих олигомеров. В ИПХФ РАН найдены эффективные методики оксимирования [1] ПК (1) (схема).



ОК (1) оксимируются аналогично ПК, с образованием линейных чередующиеся алифатических олигооксимов (ООК) (2). Были изучены химические свойства ООК и обнаружено, что из ООК в присутствии кислот образуются олиго-N-гидроксибирролы (4). В результате реакции ООК с алифатическими иодидами были получены олигонитроны (3). Химическое строение продуктов модификации ОК было изучено с помощью ЯМР и ИК- спектроскопии.

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации 01201055317.

1. Голодков О. Н., Белов Г.П. *Известия АН. Серия химическая*, 2013. С.2624.

## СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ ОЛИГОФОСФАЗЕНОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ЧИСЛОМ ЗВЕНЬЕВ

Горлов М.В., Есин А.С., Бредов Н.С., Чернышева А.И.,  
Выдрина А.Д., Киреев В.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: mikgorlov@gmail.com

Методом живой катионной полимеризации фосфораниминов общей формулы  $Cl(R_2)P=NSiMe_3$ , где R – галоген, алкил, арил, под действием кислот Льюиса, например пентахлорида фосфора, синтезируют фосфазены линейного строения с регулируемой молекулярной массой и низкой полидисперсностью [1-3].

Ранее нами был предложен метод получения фосфоранимина  $Cl_3P=NSiMe_3$  путем непосредственного взаимодействия гексаметилдисилазана (ГМДС) и  $PCl_5$  [4]. С использованием данного способа, нами разработан одностадийный синтез линейных олиго- и полифосфазенов с высоким выходом. Молекулярную массу получаемых продуктов регулировали варьированием соотношения исходных реагентов, при этом для низкомолекулярных олигомеров характерна большая точность контроля степени полимеризации.

Отличительной особенностью синтеза является применение кристаллического  $PCl_5$ , за счет чего достигается его постепенное расходование в ходе реакции и лучший контроль над процессом инициирования полимеризации.

Получен ряд олигодихлорфосфазенов с различным числом звеньев в цепи и проведено замещение атомов хлора в них на фенокси-, трифторэтокси- и 2-этилгексилокси- группы. Показана возможность применения 2-этилгексилокси- замещённых олигомерных продуктов в качестве эффективных экстрагентов редкоземельных металлов.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами  $^1H$ ,  $^{31}P$  ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

1. *Honeyman C.H., Manners I., Morrissey C.T., Allcock H.R.* Journal of the American Chemical Society. 1995. V. 117. 7035.

2. *Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I.* Macromolecules. 1996. V. 29. 7740.

3. *Suárez Suárez S., Presa Soto D., Carriedo G.A., Presa Soto A., Staubitz A.* Organometallics. 2012. V. 31. 2571.

4. *Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V.* Journal of Organometallic Chemistry. 2016. V. 818. 82.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ.

Гриневич Т.В.<sup>1</sup>, Соловьянов А.А.<sup>1</sup>, Виноградов Д.Б.<sup>2</sup>,  
Булатов П.В.<sup>2</sup>, Берлин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
г. Москва, Россия, E-mail: grin@chph.ras.ru*

<sup>2</sup>*Институт органической химии, им. Н.Д. Зелинского РАН,  
г. Москва, Россия, E-mail: lab42@mail.ru*

Исследовалась сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) под действием тетрагидрофураната трехфтористого бора ( $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ ). Реакция проводилась в среде этилового эфира (эфир) и диметоксиэтиленгликоля (МЭГ) в режиме получения алкил-эфира и в режиме получения диолов, где в качестве агента формирования концевых гидроксильных групп использовалась вода. Методами <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и ГПХ показано, что сополимеризация ЭХГ с АГЭ как в режиме синтеза олигоалкил-эфиров, так и в режиме синтеза диол-олигомеров приводит к получению сополимера: при исходном соотношении сомономеров  $[\text{ЭХГ}]_0/[\text{АГЭ}]_0 = 76/24$  (в эфире) образуется олигоэфир состава:  $[\text{ЭХГ}]_{\text{п-р}}/[\text{АГЭ}]_{\text{п-р}} = 68/32$ , а в МЭГ - при  $[\text{ЭХГ}]_0/[\text{АГЭ}]_0 = 82/18$  был получен сополимер состава:  $[\text{ЭХГ}]_{\text{п-р}}/[\text{АГЭ}]_{\text{п-р}} = 79/21$ . В случае получения диол-олигомеров при исходном значении соотношения мономеров:  $[\text{ЭХГ}]_0/[\text{АГЭ}]_0 = 82/18$ , в сополимере это соотношение, в зависимости от условий синтеза, варьируется от  $[\text{ЭХГ}]_{\text{п-р}}/[\text{АГЭ}]_{\text{п-р}} = 63/37$  до  $[\text{ЭХГ}]_{\text{п-р}}/[\text{АГЭ}]_{\text{п-р}} = 50/50$ .

Далее по реакции полимераналогичного превращения в полученном сополимере  $\text{CH}=\text{CH}_2$  -группы были пробромированы. Из данных элементного анализа и <sup>1</sup>H ЯМР спектрометрии синтезированного хлорбромпроизводного сополимера было получено, что за время реакции бромирования происходит исчерпывающее раскрытие аллильных групп бромом. При отсутствии деструкции макромолекул, соотношение мономеров в бромированном сополимере должно было оставаться неизменным, что также подтверждалось данными элементного анализа.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения алкил- и гидроксилсодержащих олигоэфиров с повышенным содержанием функциональных групп различной природы. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 8П.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО АЗОИНИЦИАТОРА

Грищенко В.К., Бусько Н.А., Баранцова А.В., Сильченко Ю.А.,  
Кочетова Я.В., Гудзенко Н.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Киев, Украина, E-mail: oligomer8@bigmir.net*

Изучен синтез олигомеров с концевыми изофорондиизоцианатными группами методом термо- и фотоиницированной радикальной полимеризации, инициированной бифункциональным азоинициатором, и исследованы их физико-химических свойства.

Бифункциональный азоинициатор с изофорондиизоцианатными группами - азо-бис-[изобутирооксадиазолинилциклогексилкарбаматизофоронизоцианат] (ИФДИ-ГЦГ) синтезирован на основе азо-бис-изобутирогидразона циклогексанона (АГН-ЦГ) и изофорондиизоцианата (ИФДИ) при мольном соотношении 1 к 2, соответственно.

Методом ИК-спектроскопии исследовали кинетические закономерности реакции образования бифункционального инициатора. Проведены УФ-спектроскопические исследования синтезированного азоинициатора.

На основе синтезированного бифункционального азоинициатора и мономеров стирола и изопрена методом термо- и фотоиницированной радикальной полимеризации синтезированы реакционноспособные олигомеры (ОЛ) с концевыми изофоронизоцианатными группами при разных мольных соотношениях  $[M]/[I] = 50/1, 70/1, 100/1$  и стирол-изопреновый сополимер при  $[M_1]/[M_2]/[I] = 35/35/1$ . Олигомеры, полученные методом термополимеризации имеют молекулярную массу 4500 – 10000, а методом фотополимеризации 3500 – 8500.

Изучены физико-химические свойства синтезированных олигомеров методами ДСК и термогравиметрии. Все олигомеры имеют две температуры стеклования. Это свидетельствует о том, что оксадиазолинилциклогексилкарбаматизофоронизоцианатные группы выделяются в отдельную фазу.

Разработанные реакционноспособные олигомеры с концевыми изофоронизоцианатными группами были использованы для получения композиционных полимерных материалов путем их сшивания диолами, диаминами и др. полифункциональными соединениями.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ИННОВАЦИОННЫХ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ КОНСЕРВНЫХ ЛАКОВ И ЭМАЛЕЙ

Дёмина А.Н.<sup>1</sup>, Шерстнёва Н.Е.<sup>1</sup>, Апанович Н.А.<sup>2</sup>, Кочнова З.А.<sup>2</sup>,  
Жаворонок Е.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Котласский химический завод», Коряжма, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»,  
Москва, Россия

E-mail: an\_dy\_ny@mail.ru ; apanovichn@mail.ru

Эпоксиднофенольные композиции являются одними из наиболее востребованных материалов, предназначенных для лакирования пищевой консервной тары. Покрытия должны быть стойки к агрессивным средам, устойчивы к штамповке, обладать адгезионной прочностью.

Традиционно в состав эпоксиднофенольных композиций входят высокомолекулярные диановые эпоксидные олигомеры и модифицированные фенолформальдегидные олигомеры. Особый интерес вызывают фенолформальдегидные олигомеры на основе дифенилолпропана. Это обусловлено тем, что наличие шарнирного атома углерода в структуре диана и большого количества реакционных центров по отношению к формальдегиду дают возможность получать продукты с хорошей эластичностью при высокой степени сшивки.

Однако, одним из недостатков эпоксиднофенольных композиций является низкая стабильность при хранении, что выражается в значительном нарастании вязкости. Устранение этого недостатка возможно при блокировании фенольной гидроксильной группы специальным агентом, так как именно фенольная гидроксильная группа ответственна за часть процессов ассоциации в эпоксиднофенольных материалах.

В данной работе подобран блокирующий агент, способствующий получению эпоксидноформальдегидных лаков и оптимизирован технологический процесс их синтеза с увеличенными тянущимися свойствами и повышенной стабильностью. Исследованы основные закономерности процесса блокировки.

Освоение и внедрение данной технологии способствует увеличению доли отечественной продукции на рынке лакирования пищевой консервной тары.

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИАМИНОХИНОНОВ НА ОСНОВЕ СЛАБОУСНОВНЫХ ПОЛИАМИНОВ

Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Даулеткулова Н.Т.,  
Хакимболатова К.Х., Никитина А.И.

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы,  
Республика Казахстан*  
E-mail: ics\_kamila@mail.ru

Согласно концепции зеленой химии, любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду, может быть отнесено к зеленой химии. Исходя из этого постулата, при синтезе аминокиноидных редокситов нами был осуществлен поиск возможных путей минимизации количества стадий синтеза, отказавшись от традиционно применяемых в этом случае промежуточных процессов функционализации исходных полимерных матриц путем хлорметилирования или нитрования и последующего восстановления нитро- до аминогрупп.

С этой целью в качестве исходной матрицы для модификации хинонами {бензо- (БХ) и 1,4-нафтохиноном (НФХ)} были использованы промышленные слабоосновные аниониты ЭДЭ-10П, Purolite A103 и полиамины – полиэтиленимин и полиэтиленполиамин. Для оптимизации процесса и изучения влияния природы исходного хинона и полиамина на структуру и свойства образующихся редокс-полимеров исследовано влияние природы катализаторов, растворителей, соотношения исходных компонентов, температурного и временного режима конденсации реагентов. В качестве растворителей опробованы такие зеленые растворители, как вода, этиловый спирт.

В статических условиях изучена сорбция ионов  $Pb^{2+}$  синтезированными редокс-полимерами. Для установления закономерностей сорбции были проведены исследования по изучению влияния концентрации и pH модельных растворов  $Pb(NO_3)_2$ , а также продолжительности контакта с образцами в ОН-форме на их сорбционные характеристики.

Установлено, что при извлечении ионов  $Pb^{2+}$  из растворов, содержащих 2.07 г/л свинца, максимальное значение сорбционной емкости для редокс-полимеров на основе ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ наблюдаются при pH 2.9 и составляют 590.4 и 466.4 мг/г соответственно, для редоксита на основе Purolite A103 и НФХ – 466,4 мг/г при pH раствора 5.0-5.8.

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ С ГИДРИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Ивановская К.А., Алексеева Е.И., Рускол И.Ю., Шестакова А.К.  
*Государственный научно-исследовательский институт химии и  
технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия*  
E-mail: kristina\_ivanovskaya@mail.ru

Силиконовые материалы, отверждаемые по реакции гидросилилирования, широко применяют для защиты оптических полупроводниковых элементов, оптических волокон и изготовления других приборов электронной оптики. В состав таких материалов входят олигометилфенилсилоксаны с гидридными функциональными группами (ОМФГС). Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию микроструктуры ОМФГС.

ОМФГС получали гидролитической поликонденсацией органохлорсиланов, катионной сополимеризацией циклических органосилоксанов или путем каталитической перегруппировки циклических и линейных силоксанов. Структура олигомеров, полученных различными способами, была исследована методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ .

Показано, что олигомеры, синтезированные из хлорсиланов, имеют статистическое строение, а олигомеры, полученные двумя другими методами – микроблочное. Указанное различие связано с преимущественно позвенным характером «сборки» макромолекулы при гидролитической поликонденсации и блочном – при полимеризации и каталитической перегруппировке.

При полимеризации циклосилоксанов, макромолекулы включают микроблоки, состоящие из метилфенилсилоксизвеньев; распределение диметилсилокси- и метилгидридсилоксизвеньев носит случайный характер. Реакции передачи цепи, имеющие место при катионной полимеризации циклосилоксанов, приводят к перераспределению диметилсилокси- и метилгидридсилоксизвеньев в молекуле олигомера и практически не затрагивают метилфенилсилоксизвенья.

Олигомеры, полученные путем каталитической перегруппировки циклических и линейных силоксанов, могут содержать также блоки, состоящие из метилгидридных звеньев. Изучено влияние условий проведения процесса (температуры, продолжительности и др.) на величину микроблоков. Исследованы возможные побочные реакции и показаны способы минимизации их протекания.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЭПОКСИАМИННЫХ ОЛИГОМЕРОВ С  
ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДЕНДРИТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В  
БОКОВОЙ ЦЕПИ

Кадырова А.А.<sup>1,2</sup>, Вахонина Т.А.<sup>1,2</sup>, Смирнов М.А.<sup>1</sup>,  
Иванова Н.В.<sup>1</sup>, Балакина М.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, Казань, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*

E-mail: Kadirovaalfira@mail.ru

Для создания новых полимерных материалов с НЛО свойствами были синтезированы эпоксиаминные олигомеры на основе диглицидилового эфира бисфенола-А и п-аминобензойной кислоты с различными хромофор-содержащими фрагментами дендритного строения в боковой цепи. С этой целью были синтезированы новые мульти-хромофорные соединения: 3,5-бис[6-(N-этил-4-(4'-трициановиниленилфенилазо)анилиноэтокси)]бензиловый спирт и 3,5-бис[6-(N-метил-4-(4'-трициановиниленилфенилазо)анилиногексаокси)]бензиловый спирт. Пространственная структура таких фрагментов позволяет свести к минимуму нежелательные диполь-дипольное взаимодействия между хромофорами, приводящие к их антипараллельному расположению (или агрегации), снижающему квадратичный НЛО эффект. Для введения мульти-хромофорных соединений в полиэфирполиолы использовали реакцию этерификации по Сеглиху. На основе полученных полимеров были изготовлены тонкие пленки и методом Тенга-Мана определены их ЭО коэффициенты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.



# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Карпов С.В.<sup>1</sup>, Горбаренко А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

В настоящее время все большее значение в химии и химической технологии полимеров приобретает экологическая безопасность получаемых продуктов. В связи с этим появляется тенденция к переходу от органорастворимых материалов к вододисперсионным. Последние не токсичны, не загрязняют окружающую среду, а также характеризуются высоким содержанием сухого остатка. Особый интерес вызывают водоразбавляемые полиуретаны (ВРПУ). Это связано с тем, что свойствами ВРПУ можно эффективно управлять, варьируя природу олигодиолов, используемых для синтеза макродиизоцианатов, а также удлинителей цепи.

В рамках настоящей работы было исследовано влияние природы удлинителя цепи на свойства полиуретанов и водных дисперсий на их основе.

Синтез ВРПУ осуществляли по трехстадийной методике. На первой стадии проводили нейтрализацию гидрофилирующего агента (диметилпропановая кислота, ДМПА) триэтиламино (ТЭА) для исключения побочной реакции между COOH- и NCO-группами. Вторая стадия синтеза заключалась в получении макродиизоцианата по реакции олигодиола (поликапслоктон, ММ = 2000), соли ДМПА и ТЭА с изофорондиизоцианатом ( $[NCO]/[OH] = 2$ ). На третьей стадии удлиняли цепь с использованием ароматического (диаминодифенилметан) или алифатического (1,3-пропандиамин) диамина. Соотношение  $[NH_2]/[NCO] = 1, 1.10, 1.15, 1.20$ . Избыточные  $NH_2$ -группы были заблокированы 3-изоцианато-проп-1-еном.

Полученные дисперсии и покрытия на их основе были проанализированы методами динамического светорассеяния, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа.

## СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ $n$ -БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА С НАНОГЕЛЕВЫМ ЯДРОМ

Курочкин С.А., Березин М.П., Ваганов Е.В., Бакова Г.М.,  
Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Грачев В.П.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Звездообразные полимеры по сравнению с линейными имеют более компактные размеры макромолекулярного клубка в растворе вследствие ограничения свободы перемещения фрагментов полимерной цепи относительно друг друга. Компактность макромолекулярного клубка звездообразных полимеров обеспечивает им более низкую вязкость их растворов и лучшую совместимость с другими полимерами, что находит применение в разных приложениях.

Существует несколько способов получения звездообразных полимеров. Методом радикальной полимеризации звездообразные полимеры получают благодаря использованию полифункциональных инициаторов. Однако такой подход имеет ограничения в связи с необходимостью использования специальных инициаторов, синтезируемых в ограниченных количествах и имеющих высокую стоимость.

В последнее время с развитием методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи развивается новый подход к получению звездообразных полимеров, у которых центром ветвления является наногелевое ядро. В настоящей работе апробированы подходы для получения звездообразных сополимеров  $n$ -бутилакрилата и стирола (полимерные лучи) и диметакрилата триэтиленгликоля/метилметакрилата (наногелевое ядро). Для реализации режима «живых» цепей использовали дибензилтретиокарбонат, как агент живой полимеризации. Приводятся данные по кинетике радикальной полимеризации в условиях обратимой передачи цепи, молекулярно-массовые характеристики наногелей и полимерных лучей в отдельности, звездообразных полимеров, спектры  $^1\text{H}$  ЯМР и данные динамического рассеяния света растворами синтезированных полимеров.

Работа выполнена по теме государственного задания № 01201055317.

## БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИУРЕТАНОВ ИЗ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ И АМИНОВ

Левина М.А., Забалов М.В., Тигер Р.П.

*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

E-mail: mira\_lev@mail.ru

Реакции циклокарбонатов с первичными аминами лежат в основе зеленой химии полиуретанов, предполагающей проведение процесса без использования высокотоксичных изоцианатов. Необходимость ускорения процессов с участием циклокарбонатсодержащих олигомеров, в том числе олигомеров из возобновляемого растительного сырья, обуславливает поиск новых катализаторов уретанообразования. Из органических и металлоорганических катализаторов наиболее активен триазабициклодецен (TBD), механизм катализа и кинетические закономерности действия которого, как и менее активной уксусной кислоты, изучены в настоящей работе.

Показано, что аминолиз этиленкарбоната без добавления катализаторов протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина. Наблюдаемая константа скорости псевдо-первого порядка зависит от концентрации амина по закону:  $k_{\text{набл}} = k_1 [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{RNH}_2]^2$ . В случае катализа этой реакции TBD канал с участием двух молекул амина практически исчезает, и наблюдаемая константа скорости зависит линейно от концентрации амина. При катализе TBD и уксусной кислотой ускоряющее действие катализатора направлено преимущественно на мономерный канал. Наблюдаемая константа скорости в присутствии TBD зависит линейно от концентрации катализатора, а в присутствии уксусной кислоты, из-за ее димеризации в растворе, имеет место отклонение от линейности.

Экспериментальная величина эффективной энергии активации н-бутиламинолиза этиленкарбоната в ДМСО в присутствии TBD составляет 2.3 ккал/моль, что много ниже энергии активации некаталитической реакции в том же растворителе (5.4 ккал/моль).

Высокая активность TBD в реакции присоединения аминов к циклокарбонатам обусловлена бифункциональной природой катализа, что было подтверждено результатами квантово-химических расчетов методом DFT (PBE/TZ2P) модельной реакции присоединения метиламина к этиленкарбонату.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00146).

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Лукьянов А.Е., Новиков В.Т.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

E-mail: a.e.lukianov@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры за последние 25 лет завоевали широкое признание и стали объектом промышленного производства в ряде стран. Один из таких полимеров – полилактид, обычно получаемый поликонденсацией лактида, который в свою очередь синтезируют деполимеризацией олигомера молочной кислоты в вакууме и при температурах выше 200 °С.

В данной работе оценивались катализаторы (оксид цинка и цеолит (NaA)), используемые при поликонденсации молочной кислоты (МК) до олигомера и его деполимеризация для получения лактида-сырца.

В полученном олигомере МК определяли остаточное содержание воды, а также определяли характеристическую вязкость полученного олигомера МК с использованием вискозиметра SVM 3000 фирмы Anton Paar. Данные приведены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты анализов образцов олигомера молочной кислоты

Параметр	Катализаторы		
	ZnO	NaA	Без катализатора
Содержание воды, %	–	0.065	0.100
Характеристическая вязкость, дл/г	0.380	0.038	0.041

Полученный лактид подвергался многократной очистке методом перекристаллизации из этанола с дальнейшей сушкой в вакуум-сушильном шкафу. Конечный выход очищенного лактида при использовании оксида цинка в качестве катализатора составил 22 %, что в 2 раза больше по сравнению с другими катализаторами.

При использовании оксида цинка в качестве катализатора наблюдается наибольшая характеристическая вязкость раствора олигомера МК в хлороформе и соответственно, его большая молекулярная масса, в результате чего также увеличивается выход и чистота лактида, определяемая по температуре плавления на приборе (Melting Point M-560).

## СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОЗИЦИОННО-ОДНОРОДНЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ДОЛИ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Маткивская Ю.О., Семенычева Л.Л.  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия  
E-mail: yulia-univer@mail.ru

Введение винилбутилового эфира в состав сополимеров при радикальном иницировании затруднительно, поскольку в паре со многими виниловыми мономерами он проявляет относительную активность, близкую к нулю [1].

В присутствии динитрила азоизомасляной кислоты с использованием компенсационного метода путем дозирования эквимольного соотношения алкил(мет)акрилата и стирола в избыток кипящего винилбутилового эфира получены и охарактеризованы по молекулярной массе и составу низкомолекулярные композиционно-однородные терполимеры (винилбутиловый эфир-бутилакрилат-стирол, винилбутиловый эфир-бутилметакрилат-стирол, винилбутиловый эфир-2-этилгексилакрилат-стирол). Терполимеры во всех случаях включают соизмеримые количества всех трех компонентов (из мономерной смеси в аналогичных условиях винилбутиловый эфир практически не встраивается в полимерную цепь) и невысокие значения молекулярных масс, что важно в прикладном аспекте данной работы. Композиционная однородность терполимеров подтверждена методом двойного детектирования: кривые молекулярно-массового распределения были зарегистрированы с применением рефрактометрического и УФ-детектора. Получены данные о вязкостных параметрах растворов синтезированных сополимеров в диоктилсебацinate и основе АМГ-10. В растворах базовых масел синтезированные терполимеры проявляют высокую устойчивость к деструкции, что является дополнительным подтверждением их композиционной однородности. Новые сополимеры (винилбутиловый эфир-бутилакрилат-стирол, винилбутиловый эфир-бутилметакрилат-стирол, винилбутиловый эфир-2-этилгексилакрилат-стирол) могут быть рекомендованы как ресурсосберегающие модификаторы вязкости смазочных масел, альтернативные импортным коммерческим аналогам.

1. Жубанов, Б.А. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации / Б.А. Жубанов, Е.М. Шайхудинов, Э.Ф. Осадчая. - Алма-Ата: Наука, 1985. – 160 с.

# СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ ЭФИРАМИ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Михеев С.В., Тарасов В.Н., Короткова Н.П.  
*ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева»,  
Владимир, Россия*  
E-mail: tarasov@macromer.ru

Сополимеры на основе малеиновой кислоты с аллиловыми и акриловыми мономерами широко применяются в качестве диспергаторов для лакокрасочных материалов и ингибиторов солеотложения, механизм действия которых основан на электростатическом эффекте. В последнее время появился новый класс диспергаторов, в структуру олигомерной цепи которых встроены длинные боковые ответвления, обеспечивающие дополнительный стерический эффект. В результате сочетания двух механизмов такие диспергаторы обладают более высокой эффективностью.

В данной работе введение боковой цепи осуществляли путем радикальной сополимеризации малеиновой кислоты с аллиловым спиртом и его оксиэтиленгликолевыми эфирами, содержащими 7, 10, 17, 21, 53 звеньев окиси этилена, в растворе при мольном соотношении [малеиновая кислота]/[аллиловый мономер]=(1÷2):1. Выбор аллиловых сомономеров обусловлен их склонностью к деградационной передаче цепи, что позволяет получать низкомолекулярные продукты без использования регуляторов ММ, а также их достаточно высокой активностью в реакции сополимеризации с малеиновой кислотой.

Полученные образцы проанализированы методами ВЭЖХ и вискозиметрии. Диспергирующая способность олигомеров определялась путем титрования водного раствора олигомера раствором ацетата кальция в присутствии карбонат-ионов, а эффективность ингибирования путем определения концентрации солей жесткости до и после нагревания модельных растворов до определенной температуры. Изучено влияние плотности анионного заряда и длины боковой цепи на диспергирующее и ингибирующее действия олигомеров.

На основании проведенных исследований разработаны составы сополимеров, обладающие диспергирующей и ингибирующей способностью, сопоставимой с лучшими импортными аналогами.

## СИНТЕЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ БИС-2-ГИДРОКСИЭТИЛТЕРЕФТАЛАТА – ПРОДУКТА ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛТЕРЕФТАЛАТА

Рахматуллина А.П., Сатбаева Н.С., Милославский Д.Г., Балабанова Ф.Б.  
*ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, ул. К. Маркса, 68*  
E-mail: rah-al@yandex.ru

Эпоксидные смолы (ЭС) представляют собой олигомеры, превращающиеся в процессе отверждения в эпоксидные сшитые полимеры, и находят широкое применение в качестве клеев и покрытий [1].

Нами предложено использовать для синтеза эпоксидной смолы бис-2-гидроксиэтилтерефталат (БГЭТФ) – продукт деструкции полиэтилтерефталата. БГЭТФ получали деполимеризацией отходов полиэтилтерефталатных бутылок методом гликолиза в присутствии катализатора [2-4]. Полученный продукт - белый кристаллический порошок с  $T_{пл.} = 108^{\circ}\text{C}$ , с содержанием гидроксильного числа  $GЧ_{\text{экс}} = 436$  мг КОН/г, что практически соответствует литературным данным.

Наличие карбонильного и эфирного кислородов в молекуле бис-2-гидроксиэтилтерефталата помимо концевых гидроксильных групп позволяют предположить, что на его основе можно было бы получить эпоксидную смолу, обладающую лучшими адгезионными и эластическими свойствами отвержденного полимера. ЭС получали взаимодействием БГЭТФ с эпихлоргидрином в щелочной среде. Определены оптимальные условия синтеза. Полученный продукт - вязкая светло-желтая масса с эпоксидным числом = 9.4%. Выход ЭС составил 76.3 %. Синтезированная эпоксидная смола использована в качестве модифицирующей добавки в составе эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20.

1. Хозин В.Г. *Усиление эпоксидных полимеров*. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
2. Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П., Яруллин Р.С. *Вестник технологического университета*, 2015. Т.18. № 2. С. 195.
3. Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П. *Химический журнал Казахстана*. 2015. № 2. С. 170.
4. Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П., Яруллин Р.С. *Бутлеровские сообщения*, 2015. Т. 43. № 7. С. 24.

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ НА НОВЫХ ДИИМИННЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ

Ришина Л.А.<sup>1</sup>, Kissin Y.V.<sup>2</sup>, Лалаян С.С.<sup>1</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>3</sup>, Курмаев Д.А.<sup>3</sup>,  
Тускаев В.А.<sup>3</sup>, Булычев Б.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Rutgers, the State University of New Jersey.*

*Department of Chemistry and Chemical Biology, USA,*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.*

*Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Предложены каталитические системы олигомеризации пропилена и этилена на основе новых дииминных комплексах никеля общей формулы {2,3-бис[N,N-(арил)имино]бутан}NiBr<sub>2</sub> с арильными группами 2,3,5,6-F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H (I), 2-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II) и 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(III). Активаторами комплексов служили AlEt<sub>2</sub>Cl, Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> и комбинации этих соединений с PPh<sub>3</sub>.

Олигомеризацию этилена осуществляли в толуоле при 30°C и постоянной концентрации мономера в течение 30 мин. Добавление PPh<sub>3</sub> приводило к значительному увеличению активности всех катализаторов. Так, выход олигомеров на комплексах I и II с комбинированным активатором AlEt<sub>2</sub>Cl/Ph<sub>3</sub> составил 1714, 1479 кг/моль Ni моль C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> соответственно, что в ~4 и ~2 раза больше, чем при использовании комплексов, активированных только AlEt<sub>2</sub>Cl. Продукты реакции представляли собой смесь воскообразных и жидких олигомеров со степенью олигомеризации 6-9.

Олигомеризацию пропилена проводили в среде жидкого мономера при 30-70°C в течение часа. В отсутствие PPh<sub>3</sub> алюминийорганические соединения не проявляли никакой активности, но добавление PPh<sub>3</sub> приводило к образованию очень активных каталитических систем. Выход олигомеров при 40°C в жидком мономере на системах I – AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> и II – AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> достигал ~18 и ~75 кг/моль Ni моль C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> соответственно. Полученные продукты – смесь легких олигомеров, в основном, димеров, которые образуются в результате первичного и вторичного внедрения мономера в связи Ni–H и Ni–C активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 14-13-00682).



## О ПОЛУЧЕНИИ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Рыжова О.Г., Конторов А.М., Поливанов А.Н.  
АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия,  
E-mail: djjolta@mail.ru

В данной работе предлагается новый подход к введению структурных фрагментов в состав олигосилсесквиоксанов (ОСС) совместным ацидолизом алкоксисиланов с различными радикалами при кремнии и олигосилоксанов, выбранных из промышленно выпускаемых смол и лаков с разными функциональными группами (ОН,ОР,ОСОР), например лака КО-075. Основным структурным фрагментом лака КО-075 является фрагмент -  $[\text{PhSiO}_{3/2}]_n$ .

Были синтезированы и исследованы новые термостойкие ОСС общей формулы:



где:  $R = \text{Ph}, \text{Me}$ ;  $a=0.33 \div 0.85$ ;  $b=0.15 \div 0.85$ ;  $c=1.3-3.9$ ;  $d=0.3-0.5$ ,  
 $n=24.7-66.3$ ;  $a+b+c+d=1$ .

Показано, что полученные ОСС, по сравнению с лаком КО-075, характеризуются повышенной термостойкостью в интервале температур 20-1100°C. Выход неорганического остатка (ВНО) достигал 90% масс и выше.

Установлена зависимость ВНО и кинематической вязкости от соотношения структурных фрагментов  $[\text{PhSiO}_{3/2}]/[\text{MeSiO}_{3/2}]$ , которая носит экстремальный характер с максимумом = 1. Интервал соотношений  $[\text{PhSiO}_{3/2}]/[\text{MeSiO}_{3/2}]$  от 0.5 до 1.2 является оптимальным.

Повышение конкурентоспособности ОСС позволит расширить области их применения при получении термостойких материалов: в качестве пропитывающих составов при разработке композиционных материалов, например стеклопластиков; защитных покрытий; модификаторов органических смол и лаков [1].

Исследования ОСС проводили методами: спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК-Фурье спектроскопии, методами ТГА, ДТА, методом ММР. Измерения кинематической вязкости 50% масс растворов ОСС в толуоле проводили на вискозиметре ВПЖ-2 при 20°C.

1. O.G. Ryzhova, A.M. Kontorov, A.N. Polivanov, R.S. Mirgazitova and A.I. Katanaev, International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 4(5): 520-530, 2014, New Heat-Proof Methylphenylsiloxane Resins and High Temperature Resisting Enamels on Their Basis.

## СИНТЕЗ АЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ХЛОРИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сарычев И.А., Сиротин И.С., Филатов С.Н., Киреев В.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: isirotin@muctr.ru

Фосфазены – элементоорганические линейные или циклические олигомеры и полимеры, цепь которых состоит из чередующихся атомов фосфора и азота. Одним из интересных свойств органофосфазенов является способность образовывать координационные соединения металлов и их производных с участием неподелённых электронных пар атомов азота фосфазеновой цепи. Еще одной особенностью, характерной для алкоксифосфазенов, является склонность с фосфазен-фосфазеновой перегруппировке, сопровождающейся трансфером алкильного радикала к ближайшему атому азота и образованием фосфорильной группы. Последняя может участвовать в координации ионов металлов по сольватационному механизму. И наконец, гидролизом связей Р-Сl в неполностью замещенных алкоксциклофосфазенах могут быть получены соединения с Р-ОН-группами, которые могут взаимодействовать с ионами металлов по кислотному механизму. Таким образом, органофосфазены представляют собой гибридные экстрагенты, сочетающие одновременно три центра, присутствующих в таких промышленных экстрагентах как алкиламины, кислые и нейтральные алкильные эфиры кислот фосфора. Использование комбинации этих свойств может быть перспективным для экстракции редкоземельных элементов из их водных растворов.

В то же время, химия алкоксифосфазенов сопряжена с некоторыми трудностями из-за склонности к межциклической конденсации и фосфазен-фосфазеновой перегруппировке. В результате этих превращений образуется сложная смесь соединений, трудно поддающаяся разделению и идентификации. Поэтому синтез и идентификация различных алкоксифосфазенов является интересной научной задачей.

В данной работе рассмотрен синтез производных высших хлорциклофосфазенов  $(NPCl_2)_{3-11}$  и различных количеств 2-этилгексанола. Показано, что продукт этой реакции является высокоэффективным коллективным экстрагентом редких и тяжелых металлов.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С  
АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ТРИАЛКИБОРАНОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

Семеньчева Л.Л.

*ННГУ им.Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия*

E-mail: lsem@yandex.ru

Ранее получены данные о синтезе сополимеров алкил(мет)акрилатов (АМА) и стирола с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ) при их кипении - с использованием компенсационного метода при радикальном иницировании, свидетельствующие о том, что получен целый ряд новых низкомолекулярных сополимеров, однородных по составу и характеризующихся унимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР), а в случае АМА и чередующейся структуры [1].

Целью данной работы явилось получение экспериментальных данных о параметрах сополимеризации АМА с ВАЭ компенсационным способом в присутствии триалкилборанов (ТАБ), а также свойствах сополимера. Главная задача состояла в исследовании его молекулярно-массовых характеристик и состава.

На примере бутилакрилата (БА), этилгексилакрилата и др. показано, что формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс, а сополимеры имеют преимущественно чередующееся строение. Впервые рассчитанные относительные активности на примере пары БА-винилбутиловый эфир для сополимеризации при иницировании триэтилбораном в присутствии небольших количеств кислорода воздуха совпали с таковыми для процесса в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, что исключает возможное влияние комплексообразования на состав сополимера. Следовательно, именно благодаря использованию компенсационного способа сополимеризации синтезированный полимер БА с винилбутиловым эфиром имеет преимущественно чередующееся строение.

1. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin A.A., Kurskii Yu.A. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88(10) P. 1686-1691. doi:10.1134/S1070427215100213.

## СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ОЛИГОИМИДОВ С КОНЦЕВЫМИ РЕАКЦИОННЫМИ ГРУППАМИ

Солдатова А.Е.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Шахнес А.Х.<sup>2</sup>, Дутов М.Д.<sup>2</sup>,  
Серушкина О.В.<sup>2</sup>, Абрамов И.Г.<sup>3</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,*

<sup>3</sup>*Ярославский Государственный Технический Университет,*

E-mail: kuznets24@yandex.ru

Метод одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) при 140°C использован для получения трех-, и тетралучевых звездообразных олигоимидов (ЗОИ) с контролируемой длиной линейного фрагмента по схеме ВЗ(4)+А'В' с концевыми аминогруппами. В качестве мономера ВЗ использовали 2,4,6-три(4-аминофенокси)толуол (ТАФТ), мономера В4 – 1,4-бис-(1,3-диаминофенокси)бензол (ТАФБ). Соединение А'В'- 3-аминофенксифталевая кислота (АФФК) представляет собой гетеромономер в латентной (цвиттерийной форме), способный к автополиконденсации в среде БК. Среднюю длину линейных фрагментов регулировали мольным соотношением исходной мономерной смеси А'В'/ВЗ(В4). По аналогичной схеме синтезирован также многолучевой звездообразный олигоимид, в котором в качестве разветвляющего ядра использован сверхразветвленный олигоимид (СВР ОИ) с концевыми аминогруппами. СВР ОИ предварительно получен поликонденсацией мономера ВЗ с ангидридом 2,2-пропидлиден-бис(1,4-фениленокси)- дифталевой кислоты (1:1-моль) в среде БК. ЗОИ, полученные по схеме ВЗ(4)+А'В' переведены в форму соответствующих производных с концевыми эндиковыми группами по реакции с эндиковым ангидридом. Синтезированные олигомеры охарактеризованы методами <sup>1</sup>Н ЯМР-, ИК-спектроскопии и ГПХ. Полученные ЗОИ термопластичны и способны к переработке горячим прессованием, в процессе которой происходит образование трехмерно сшитой структуры. Фазовая морфология и термические свойства ЗОИ и конечных полиимидов исследованы методами ДСК и ТГА.

Работа поддержана грантом РФФИ 03-13-01119.

## СИНТЕЗ РЕАКЦИОННЫХ ОЛИГОМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВОЙ ЦИКЛИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Устимов А.В.<sup>1,2</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>  
*<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия  
ООО “Электроннефтемаш», Москва, Россия  
E-mail: kuznets24@yandex.ru*

Реакционные олигоимиды (РОИ), содержащие концевые эндиковые группы, являются перспективными высокотемпературными связующими для получения полимерных композитов (ПКМ) с трехмерно сшитой полиимидной матрицей без выделения летучих продуктов, что положительно отражается на свойствах ПКМ. Известные подходы к получению РОИ двухстадийным методом имеют недостатки, связанные либо с использованием токсичных компонентов (например, циклизующей системы «пиридин-уксусный ангидрид»), либо с большой длительностью процесса (азетропная отгонка воды с толуолом). В настоящей работе мы предлагаем новый удобный способ получения РОИ, позволяющий получить продукт без использования токсичных реагентов и при этом существенно сократить время синтеза до 0.5 ч. В соответствии с найденным решением, синтез РОИ проводится поликонденсацией диамина, диангирида и эндикового ангидрида в амидном растворителе при комнатной температуре в течение 10 минут, после чего в реакционную смесь добавляется циклизующая системы «метилтриэтоксисилан- (МТЭОС) ди-(или три-)алкиламин», которая обеспечивает быструю (20-30 мин) имидизацию промежуточно образующихся амидокислотных фрагментов при 130-140<sup>0</sup>С. После охлаждения смеси РОИ выпадает в виде осадка и может быть легко выделен фильтрованием. Выход продукта близок к количественному. Процесс опробован на нескольких системах. В том числе, он позволяет получить термопластичные РОИ, способные к переработке термопрессованием. Процесс раскрытия двойных связей наблюдается в области 300-350<sup>0</sup>С и приводит к образованию трехмерно сшитых полиимидов. Механизм действия циклизующей системы предположительно заключается в силилировании карбоксильной группы амидокислотного звена с образованием силилового эфира, циклизация которого, как и циклизация алкиловых эфиров, ускоряется в присутствии третичных аминов.

## СИНТЕЗ ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИМЕТИЛОЛПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

Фирсова А.И.<sup>1,2</sup>, Джалмуханова А.С.<sup>1</sup>, Карпов С.В.<sup>1</sup>, Лодыгина В.П.<sup>1</sup>,  
Комратова В.В.<sup>1</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет им. Ломоносова,*

*Москва, Россия*

E-mail: bolodurina\_anna@mail.ru

Обычные полиуретаны, как и большинство полимерных материалов являются гидрофобными. В литературе описываются два пути диспергирования ПУ в воде. Первый, диспергирование с введением в раствор внешнего эмульгатора и второй путь, введение в структуру ПУ ионной группы в результате взаимодействия изоцианатной составляющей с гидрофилирующим агентом. На сегодняшний день, лучшими и самыми широкоиспользуемыми гидрофилирующими агентами являются диметилпропионовая кислота (ДМПА) и её соли, т.к. их применение способствует образованию устойчивых дисперсий ПУ в воде.

Ранее, нами была изучена кинетика взаимодействия ДМПА с изофорондиизоцианатом (ИФДИ) [1]. Опираясь на эти результаты, были синтезированы ряд ВРПУ на основе ИФДИ, ДМПА, олигодиола - полидиэтиленгликольадипината (ПДЭГА,  $MM_{\text{ПДЭГА}} = 1000$ ), а также удлинителя цепи - пропандиамина. В процессе синтеза использовались 2 различные методики синтеза дисперсий из преполимера и выбрана наиболее предпочтительная.

Полученные устойчивые дисперсии и предварительно высушенные образцы ВРПУ были проанализированы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), спектроскопии динамического рассеяния света (DLS) и др., на основе полученных результатов выявлены зависимости свойств дисперсий от концентрации ДМПА в массе полимера.

1. Болодурина А.И. и др. Сб. тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции, 3-7 июля 2016 г. М.: Издательство «Граница», 2016. - 58 с.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ОЛИГОИМИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Колесников Т.И.<sup>2</sup>, Семенова Г.К.<sup>1</sup>, Дутов М.Д.<sup>3</sup>,  
Абрамов И.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский Технологический Университет (МИТХТ)*

<sup>3</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

<sup>4</sup>*Ярославский Государственный Технический Университет  
E-mail: kuznets24@yandex.ru*

Синтезированы новые термопластичные олигоимиды линейного строения с пропаргиловыми (ОИП) или фталонитрильными (ОИФ) заместителями в боковых или концевых фрагментах. Синтез проводили методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК). Для получения ОИП использовали мономерную систему, содержащую в разных соотношениях 2,2-пропилиденбис(1,4-фенокси)дифталевый ангидрид (ДА), *m*-фенилендиамин, 5-пропаргилокси-мета-фенилендиамин (ПФДА) и фталевый ангидрид. Исходная мономерная система для получения ОИФ включала ДА, 4,4'-оксидианилин и 4-аминофеноксифталодинитрил (АФФН), также в разных соотношениях. В указанных композициях ПФДА и АФФН являются модифицирующими сомономерами, посредством которых в молекулу олигомера вводятся группы, способные к последующему сшиванию при термообработке. Синтезированные олигоимиды охарактеризованы методами <sup>1</sup>H ЯМР-, ИК-спектроскопии ГПХ. В зависимости от состава ОИП представляют собой кристаллические или аморфные вещества, растворимые в хлороформе и ДМАА. Согласно данным ДСК, процесс образования трехмерной сетки в ОИП и ОИФ, сопровождающийся экзотермическим эффектом, наблюдается в области 300-350°C, существенно выше температуры стеклования T<sub>g</sub>=200-220°C, что создает широкое технологическое окно для переработки олигомеров термопрессованием. При этом фталонитрильные фрагменты ОИФ реагируют с образованием циануратных и фталоцианиновых циклических структур. Процесс отверждения ускоряется в присутствии небольшого количества ароматических диаминов. Пропаргиловые группы ОИП вступают в реакции сшивки по радикальному механизму. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 03-16-01119.

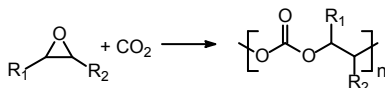
## СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ЭПОКСИДАМИ

Чуканова О.М., Перепелицина Е.О., Белов Г.П.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: olchukan@icp.ac.ru

Использование  $\text{CO}_2$  как недорогого возобновляемого источника углерода в химическом синтезе органических материалов ограничивается его низкой реакционной способностью. В настоящее время известно немного процессов, протекающих с участием диоксида углерода. В последние годы растет интерес к реакциям  $\text{CO}_2$  с эпоксидами, позволяющим получать алифатические поликарбонаты [1].



Свойства алифатических поликарбонатов (температуры стеклования, деструкции, физико-химические характеристики) определяются как природой эпоксида, так и строением или молекулярными массами сополимеров. Эти продукты относят к современным биосовместимым и биоразлагаемым пластикам, поэтому большое количество исследований направлено на поиск эффективных каталитических систем для их синтеза. Особенности кинетики процессов сополимеризации плохо изучены, и основным направлением работ коллектива ученых ИПХФ РАН является изучение влияния условий проведения сополимеризации на скорость процесса, его селективность, свойства продуктов.

Для процесса каталитической сополимеризации  $\text{CO}_2$  с пропиленоксидом выполнен комплекс работ, позволивший определить значение эффективной энергии активации. Показано, что реакция протекает в режиме «живой» сополимеризации, молекулярная масса растет с конверсией эпоксида. Получен регио-регулярный сополимер с бимодальным молекулярно-массовым распределением [2, 3].

1. *Kember M.R., Buchard A., Williams C.* Chem. Commun., 2011, 47, 141.

2. *Чуканова О.М., Перепелицина Е.О., Белов Г.П.* Высокомол. Соед., Сер. Б, 2014, 56, 447.

3. *Чуканова О.М., Буховец Е.В., Перепелицина Е.О., Белов Г.П.* Высокомол. Соед., Сер. Б, 2015, 57, 209.



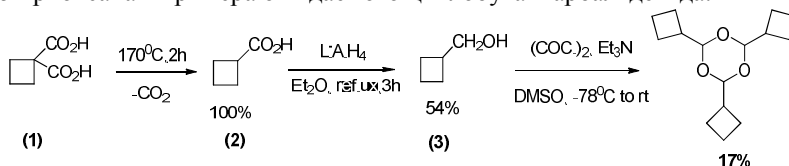
# ОБРАЗОВАНИЕ 2,4,6-ТРИЦИКЛОБУТИЛ-1,3,5-ТРИОКСАНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОБУТИЛМЕТАНОЛА ПО СВЕРНУ.

Шорунов С.В., Бермешев М.В.

*Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева  
Российской академии наук, Москва, Россия.*

*119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 29  
sshurunov@ips.ac.ru*

Циклобутанкарбальдегид представляет интерес в качестве исходного соединения для синтеза напряженных циклических углеводов. Однако, он обладает летучестью и низкой химической стабильностью, что затрудняет выделение и работу с ним в чистом виде. Как правило его синтез и дальнейшее использование осуществляют в растворах, без выделения. Синтез циклобутанкарбальдегида был осуществлен нами согласно схеме 1, исходя из доступной 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты (1), с образованием промежуточных соединений (2) и (3). Окисление спирта (3) в условиях реакции Сверна привело к образованию неожиданного продукта – 2,4,6,-трициклобутил-1,3,5-триоксана – тримера ожидаемого циклобутанкарбальдегида.



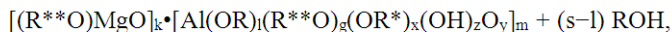
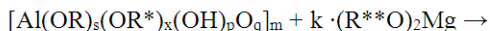
**Схема 1.**

По аналогии с тетрамером ацетальдегида («метальдегидом»), возможно потенциальное применение полученного тримера в качестве «сухого горючего». Наличие энергоемкой циклобутильной группы должно увеличивать теплоту сгорания. В настоящее время проводится подбор условий для регенерации мономерного циклобутанкарбальдегида из полученного тримера. Это позволит получать неустойчивый и летучий циклобутанкарбальдегид непосредственно перед использованием. Таким образом, полученный тример может рассматриваться как «стабильная форма» циклобутанкарбальдегида с длительным сроком хранения.

## СИНТЕЗ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Кузнецова М.Г.  
ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт  
химии и технологии элементоорганических соединений»,  
Москва, Россия  
E-mail: galina7479@mail.ru

Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха керамообразующие органомагнийоксаналюмоксановые олигомеры взаимодействием хелатированных алкоксиалюмоксанов и ацетилацетоната магния по схеме:



где  $k = 0, 1-12$ ;  $m = 3-12$ ;  $s + x + 2q + p = 3$ ;  $k/m + 1 + g + x + 2y + z = 3$ ;

$\text{R} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n=2, 4$ ;  $\text{R}^* - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^{**} - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ .

Установлено, что при взаимодействии хелатированных алкоксиалюмоксанов и ацетилацетоната магния разрыва алюмоксановых связей не наблюдается. В первую очередь идет реакция по гидроксильным группам с образованием связей  $\text{Mg}-\text{O}-\text{Al}$ , при этом выделяется ацетилацетон, который обладает кислотными свойствами и при 50–70°C (температура реакционной смеси) реагирует с алкоксильными группами хелатированных алкоксиалюмоксанов с образованием спирта. Именно поэтому в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  отгона, полученного после синтеза органомагнийоксаналюмоксана в толуоле, отсутствуют сигналы  $^{13}\text{C}$  характерные для функциональных групп ацетилацетона, а наблюдаются сигналы  $^{13}\text{C}$  этилового спирта или этилового и изобутилового спиртов в зависимости от алкокси- групп в исходном органоалюмоксане.

Синтезированные органомагнийоксаналюмоксаны имеют завышенное содержание углерода по сравнению с расчетным, так как группы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$  ( $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$ ) замещаются на  $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ , что также подтверждает предлагаемую схему реакции.

Керамообразующие органомагнийоксаналюмоксановые олигомеры могут быть использованы в качестве прекурсоров компонентов высокотемпературной керамики на основе оксидов алюминия и магния, в частности алюмината магния состава  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (магний-алюминиевая шпинель).

Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.

*Кинетика и механизм реакций  
образования и превращения  
олигомеров*

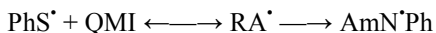
## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ТИОЛА НА СТАДИЮ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ ТИОЛОВ С ХИНОНИМИНАМИ

Варламов В.Т., Крисюк Б.Э.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: Varlamov@icp.ac.ru, Kris@icp.ac.ru

Одно из направлений реакции хинониминов с тиолами имеет радикально-цепной механизм. Для этого направления был предложен механизм, однако некоторые его положения могут вызвать сомнения. Это касается, в частности, предположения о том, что радикальный аддукт  $RA^{\bullet}$ , образующийся при присоединении тиольного радикала к циклогексадиеновому кольцу хинонимина, может быстро внутримолекулярно изомеризоваться в диариламинильный  $AmN^{\bullet}Ph$  или феноксильный радикал. Указанная реакция изомеризации играет ключевую роль во всем цепном механизме, так как является составной частью стадии продолжения цепи. Например, для реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина  $C_6H_5-N=C_6H_4=O$  (QMI) с тиофенолом  $PhSH$  одной из стадий продолжения цепи является следующая двухстадийная реакция



Учитывая важную роль стадии изомеризации  $RA^{\bullet}$  в  $AmN^{\bullet}Ph$ , мы проанализировали эту реакцию квантовохимически в рамках метода DFT/PBE/ссрVDZ. В результате было установлено, что вследствие высокой энергии активации изомеризация путем одностадийного внутримолекулярного переноса высокоподвижного атома H связи C—H от положения присоединения  $PhS^{\bullet}$  к циклогексадиеновому кольцу хинонимина протекать практически не может. Мы предложили бимолекулярный механизм изомеризации с участием тиола  $PhSH$ , который встраивается в четырехчленное переходное состояние, расширяя его до шестичленного, выгодного для протекания реакции. По завершению реакции тиол регенерируется, т.е. он выступает в роли не только реагента, но одновременно катализатора изомеризации  $RA^{\bullet}$  в  $AmN^{\bullet}Ph$ . Учитывая, что стадия изомеризации определяет скорость всей реакции, тиол  $PhSH$  следует считать катализатором всей цепной реакции хинонимина с тиолом в целом.

## ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЭПОКСИАМИННОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Вашуркин Д.В.<sup>1</sup>, Малков Г.В.<sup>2</sup>, Гарифуллин Н.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия*

E-mail: mr.Cosmonavt@mail.ru

Развитие современной техники требует создания новых конструкционных материалов, превосходящих по своим свойствам традиционные. Так, полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают высокими удельными прочностью, жесткостью и другими необходимыми эксплуатационными параметрами. Эпоксидные олигомеры из-за комплекса присущих им свойств остаются самыми востребованными компонентами термореактивных связующих для ПКМ конструкционного назначения. Особенностью процессов получения ПКМ на основе эпоксидных олигомеров является образование густой трехмерной сетки, что приводит к затормаживанию (при конверсии > 60-80%) и в дальнейшем к практически полному прекращению реакции взаимодействия эпоксидных групп с функциональными группами отвердителя.

Настоящая работа посвящена определению зависимости степени превращения эпоксидных групп от температуры отверждения и соотношения компонентов в эпоксиаминном связующем, состоящем из эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ), при 15 разных соотношениях исходных концентраций аминных NH и эпоксидных EP групп в диапазоне от 0.3 до 10 (моль NH)/(моль EP). Каждый из анализируемых составов был отвержден в изотермических условиях в течение 24 часов при нескольких температурах в диапазоне от 80 до 180 °С. Определение концентрации эпоксидных групп проводилось по разработанной методике с использованием ИК-спектроскопии в ближнем диапазоне с проверкой альтернативными методами: химическим титрованием и ЯМР. В результате были получены данные о зависимости предельного превращения эпоксидных групп в отвержденном связующем от состава и температуры.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Гарифуллин Н.О.<sup>1</sup>, Малков Г.В.<sup>1</sup>, Вашуркин Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

E-mail: nilsongarifullin@gmail.com

Развитие науки и техники не возможно без использования качественных и современных материалов, в том числе и полимерных, важное место среди которых занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Области применения ПКМ постоянно расширяются и требуют создания материалов с повышенными эксплуатационными и функциональными свойствами. В качестве полимерных матриц ПКМ используются термореактивные связующие, в частности на основе эпоксидных олигомеров. Свойства связующих определяются видом отвердителя и химическим строением эпоксидного олигомера. Очевидно, что без знания кинетических параметров процесса отверждения композиций из эпоксидного олигомера и отвердителя невозможно достичь оптимального сочетания физических свойств отвержденного связующего и технологических параметров процесса.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетики отверждения эпоксиаминного связующего, представляющего собой смесь эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ). Мольное соотношение концентраций аминных (NH) и эпоксидных (EP) групп составляло: 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1; 1.11; 1.25; 1.33; 1.43; 1.66; 2. Определение кинетических параметров процесса отверждения основывалось на данных серии неизотермических экспериментов (DSC 822e Mettler Toledo), проведенных для каждого соотношения NH/EP при скорости нагрева образцов 1; 2.5; 5; 10°C/мин в диапазоне температур от -50 до 300°C. В результате анализа полученных данных методами формальной кинетики и изоконверсионными методами были определены эффективные кинетические параметры процесса (модель, значение энергии активации и предэкспоненциального множителя) в зависимости от варьирования мольного соотношения реагирующих групп NH/EP.

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОМ, ПОЛИКАРБОНАТОМ И ПОЛИСУЛЬФОНОМ

Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Костенко В.А.,  
Сопотов Р.И., Дорошенко Ю.Е.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия*

E-mail: giy161@yandex.ru

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов на основе реакционноспособных олигомеров, и имеет не только практическое, но и научное значение. Поэтому для более глубокого понимания особенностей поведения той или иной системы в процессе отверждения необходимо проводить исследование реокинетики структурирования.

До геле-точки система может быть исследована методами вискозиметрии, в частности ротационной вискозиметрии, позволяющими регистрировать изменение реологических свойств в достаточно широком диапазоне вязкостей. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах отверждения от 132 до 200°C.

Установлено, что для всех изученных систем изменение вязкости  $\eta$  от времени отверждения  $t$  может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением:  $\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t)$ , где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k_\eta$  – константа нарастания вязкости.

Время гелеобразования определяли экстраполяцией к нулю зависимости  $\eta_0/\eta = f(t)$  на конечных этапах отверждения. Введение полисульфона, полиэфирсульфона приводит к увеличению значений времени гелеобразования. Присутствие поликарбоната практически не влияет на значение  $t_{гел.}$  Процесс отверждения также исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора.

## СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТРИЦАХ

Грачев В.П.<sup>1</sup>, Джалмуханова А.С.<sup>1</sup>, Курочкин С.А.<sup>1</sup>,  
Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Алдошин С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

E-mail: grachov@icp.ac.ru

Фотохромные соединения достаточно активно используются в различных областях техники, в частности для создания солнцезащитных средств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности, а также устройств оптической памяти. В стеклообразных полимерных средах одной из главных проблем является существенное замедление фотохромных превращений вследствие недостаточной молекулярной подвижности. Представляется перспективным использовать в качестве матриц полимеры, находящиеся при температуре эксплуатации в высокоэластическом состоянии, в частности, полиуретаны.

В данной работе исследованы скорости реакции фотохромных превращений спирооксазина (1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто[2,1-b][1,4]оксазин]) в полиуретановых матрицах различного состава. Для синтеза полиуретанов за основу были выбраны изофорондиизоцианат и олигодиол - полифурит (ПФ-1000), который обладает высоким уровнем пропускания в УФ области выше 240 нм. Пленка полиуретана наносилась на подложку, которой служила оптическая поликарбонатная пленка толщиной 200 мкм.

Разработана методика получения на поликарбонатной подложке пленок полиуретановых полимеров, в том числе с использованием различных сшивающих агентов. Изготовлены образцы фотохромных пленок и исследованы их спектрально-кинетические характеристики. Найден сшивающий агент – 3,5-диэтил-2,4/2,6-толуолдиамин (Этакюр-100), с которым получены фотохромные пленки, характеризующиеся высокими скоростями фотохимических превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 1.8П, проект № 0089-2015-0278.



## ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ ПРОВОДИМОСТИ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЦИАНАТ-ЭФИРНОГО ОЛИГОМЕРА

Гуров Д.А., Рабенек Е.В., Новиков Г.Ф.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: dgurov@icp.ac.ru

Наноконпозиционные связующие на основе цианат-эфирной матрицы могут быть использованы для создания материалов с особыми, варьируемыми в зависимости от сочетания наноматериалов свойствами. В данной работе проведено исследование влияния катализатора на процессы отверждения и диэлектрические свойства цианат-эфирного олигомера на основе бисфенола А дицианата (БАДЦи).

Образцы синтезировались по методике предложенной в [1]. Температуры отверждения варьировались в диапазоне от 120°C до 160°C. Исследования проводились с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра NOVOCONTROL в интервале частот от  $5 \cdot 10^{-2}$  Гц до  $10^{+5}$  Гц [2].

Обнаружено, что на зависимости действительной части  $\sigma'(f)$  комплексной электрической проводимости  $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$  от частоты наблюдается максимум положение которого зависит от количества введенного катализатора. Без катализатора максимум находится на частоте  $3 \cdot 10^3$  Гц, а при введение катализатора с концентрацией 300 ppm он смещается в сторону более низких ( $3 \cdot 10^2$  Гц). По мере протекания реакции максимум смещается также в сторону низких частот. Повидимому, с добавлением катализатора формируется новая распределенная по объему фаза модифицированного олигомера, характеристический размер «частиц» которой зависит от степени конверсии. Физическая природа наблюдаемого на зависимости  $\sigma'(f)$  максимума вероятно обусловлена релаксацией Максвелла-Вагнера.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0036).

1. Алдошин С.М., Новиков Г.Ф., Чернышенко А.О., Гуров Д.А. Безрастворный способ получения наноконпозиционных связующих *in situ*. Заявка на патент № 2016117098 от 29.04.16
2. Новиков Г.Ф., Рабенек Е.В., Эстрин Я.И., Ольхов Ю.А., Бадаמיшина Э.Р. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №10 С. 1605-1609.

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА И 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р.  
*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
E-mail: aygulik@mail.ru

Реакция полициклотримеризации (ПЦТ) различных моно- и диизоцианатов используется для создания термостабильных ( $T_{\text{разл}}=380-400^{\circ}\text{C}$ ) сетчатых материалов и покрытий на их основе. Одним из широко используемых в последнее время диизоцианатов является изофорондиизоцианат (ИФДИ). Полициклотример ИФДИ по сравнению с таковыми других изоцианатов, например 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) обладает рядом недостатков, а именно, хрупкость продукта и плохая адгезия к различным подложкам. Одним из путей преодоления этих недостатков является совместная ПЦТ ИФДИ с другими изоцианатами, в частности ГМДИ.

В данной работе представлены результаты кинетических исследований реакций ПЦТ ИФДИ и ГМДИ, а также их совместной ПЦТ. Реакции изучали методом ИКС, в присутствии каталитической системы 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октан (ДАБКО) и окись пропилена (ОП) (ДАБКО/ОП=1/3 вес), в отсутствие растворителя и при  $T = 60^{\circ}\text{C}$ . Совместная ПЦТ ИФДИ и ГМДИ исследовалась при следующих составах реакционных масс (% вес.): **А** - ИФДИ:ГМДИ = 44:56; **Б** - ИФДИ:ГМДИ = 23:77; **В** - ИФДИ:ГМДИ = 70:30. Установлено, что скорость достижения 50% конверсии в исследованных системах падает в ряду: **ГМДИ** > **В** > **А** > **Б** >> **ИФДИ**. К тому же по результатам эксперимента критическая конверсия увеличивается в следующем ряду: **ГМДИ** < **А** < **Б** ~ **ИФДИ** < **В**. После достижения критической конверсии все образцы выдерживались при  $T = 90^{\circ}\text{C}$  в течение трёх месяцев. Методом ИКС установлено, что во всех смесях конверсия по NCO-группам достигла значения 90-95%. Продукты совместной ПЦТ ИФДИ и ГМДИ имеют твердый, стеклообразный вид. Образцы были проанализированы методами ДСК и ТГА.

КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ  
ДИМЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ  
О-БЕНЗОХИНОНОВ

Захарина М.Ю.<sup>1</sup>, Арсеньев М.В.<sup>1</sup>, Челноков Е. А.<sup>1</sup>, Шурыгина М.П.<sup>1</sup>,  
Чечет Ю.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук,  
603950, Россия, Нижний Новгород, ул. Троишнина, 49,  
E-mail: m.zakharina@mail.ru

Известно, что *o*-бензохиноны (Q) в сочетании с донорами водорода (например, аминами) инициируют радикальную полимеризацию диметакрилатов под действием видимого света. Основные исследования проведены на системах с замещёнными 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонами (R-3,6-Q) и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном-1,2 (3,5-Q). Скорость фотополимеризации в присутствии инициаторов на основе 3,5-Q значительно ниже по сравнению с реакциями в присутствии R-3,6-Q. Использование последнего ограничивается его малой растворимостью в композиции и высокой стоимостью R-3,6-Q в сравнении с 3,5-Q. Целью данной работы стал поиск новых *o*-хинонов на основе 3,5-Q в качестве инициаторов фотополимеризации, которые бы сочетали в себе высокую реакционную способность и коммерческую доступность. Была исследована кинетика фотополимеризации ТГМ-3 в присутствии ряда пространственно-экранированных 3,5-Q с различными заместителями в 6 положении бензохинонового кольца (R=-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-(diMePyr), -CH<sub>2</sub>-Benzim). Установлено, что при переходе от 3,5-Q (R=H) к R=-CH<sub>3</sub> максимальная приведенная скорость полимеризации ( $W/[M]_{\text{макс}}$ ) практически не меняется, и далее при R=-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> скорость полимеризации увеличивается примерно в 3 раза. Максимальная конверсия составила 50-60%. В случае, когда R=-CH<sub>2</sub>-(diMePyr) ( $W/[M]_{\text{макс}}$ ) увеличивается в 9 раз по сравнению с 3,5-Q и становится сопоставима с R-3,6-Q. Предельная конверсия достигает 80%. Следует отметить, что образцы полимерных стекол, полученных на основе ОКМ-2 в присутствии таких инициирующих систем, отличаются лучшими оптическими характеристиками и фотостабильностью в сравнении с R-3,6-Q.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3, РФФИ №15-43-02603-р\_поволжье\_а.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМЕ $ABV'+V''_3$

Карпов С.В.<sup>1</sup>, Якуньков А.Г.<sup>1,2</sup>, Малков Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

Полимеры, характеризующиеся высокой разветвленностью структуры, привлекают большое внимание исследователей в последние несколько лет. Большинство таких полимеров получают посредством полиприсоединения мономеров типа  $AB_n$ . При использовании такого подхода невозможно контролировать молекулярно-массовое распределение. Этот недостаток может быть нивелирован путем введением в полимеризационную систему полифункционального ядра типа  $V_f$ . Теоретический анализ процесса полиприсоединения смеси мономеров  $AB_n+V_f$  позволит облегчить молекулярный дизайн и контроль над процессом формирования сверхразветвленных полимеров.

В рамках настоящей работы был рассмотрен наиболее общий случай полиприсоединения в смеси мономеров  $ABV'+V''_3$ . В частности учитывалось, что группы  $V$  и  $V'$  в мономере типа  $ABV'$  изначально обладают неравной реакционной способностью, которая может изменяться в процессе роста макромолекул (эффект замещения). Кроме того, учитывалось, что реакционная способность эквивалентных групп  $V''$  в мономере типа  $V''_3$  также может изменяться по ходу процесса за счет эффектов замещения «первого» и «второго рода». Таким образом, формирование сверхразветвленных полимеров может протекать в результате семи параллельно-последовательных реакций. На основании предложенного топологического механизма формирования полимеров было получено бесконечное кинетическое уравнение, для решения которого использован метод производящих функций.

В результате анализа полученных результатов было показано, каким образом реакционная способность мономеров  $ABV'$  и  $V''_3$  влияет на такие фундаментальные характеристики как степень разветвления, среднечисловая и средневесовая степень полимеризации, индекс полидисперсности, а также степень внедрения трифункционального ядра в полимерную цепь.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-29-01076.

## ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: tan@icp.ac.ru

В работе впервые проведен анализ влияния ассоциации реагентов на кинетику химических реакций в жидкой фазе для бимолекулярной химической реакции с учетом ассоциации обоих реагентов [1], а также для ряда кинетических реакций первого порядка. [2]. Приведены результаты математического моделирования кинетики химических реакций. Установлено, что при наличии в реакционной среде мономеров, димеров, тримеров и тетрамеров зависимость эффективных (или наблюдаемых) констант  $k_{\text{эф}}$  от температуры  $T$  носит экстремальный характер и определяется стадией, протекающей с наибольшей скоростью, что экспериментально установлено в работе [3].

Кинетика бимолекулярной реакции описывается нелинейными дифференциальными уравнениями, что может приводить к образованию диссипативных структур концентраций интермедиатов. При моделировании предполагали, что реагент А образует димер  $A_2$  и тример  $A_3$ : Для реагента В в реакционной схеме учитывали лишь его мономер В и димер  $V_2$ , получаемый в обратимой реакции. Продукт реакции С образуется при взаимодействии  $V_2$  и  $A_3 \rightarrow C + V + 2A$

Обнаружено, что наряду с обычными динамическими режимами появляются осцилляции концентраций интермедиатов, характеризующиеся двумя существенно различающимися периодами.

Показано, что ассоциация молекул реагентов ведет к появлению различных по реакционной способности форм реагентов, а также отражается на кинетических закономерностях реакций. Проблема влияния надмолекулярной структуры реагентов на кинетику и механизм реакций в жидкой фазе, на структуру и свойства продуктов реакций, остается актуальной и требует дальнейшего изучения.

1. Л.П. Смирнов, Т.П. Кулагина, З.С. Андрианова // Известия Акад. Наук. 2017.-№ 1. С. 30.

2. Т.П.Кулагина, Л.П.Смирнов // Кинетика и катализ, 2011. Т. 52. С. 177.

3. Тигер Р.П., Тарасов Д.Н., Энтелис С.Г. // Химическая физика. 1996. Т.15 № 11. С. 11.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ ТИПА АВ<sub>2</sub> В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Петров А.О.<sup>1,2</sup>, Малков Г.В.<sup>2</sup>, Шастин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: artyom2212@yandex.ru

Сверхразветвленные полимеры (СРП) – полимеры со структурой, похожей на крону листового дерева или коралла, благодаря уникальным свойствам остаются объектом пристального внимания специалистов из разных областей науки. На сегодняшний день СРП получают самыми разнообразными реакциями полиприсоединения и поликонденсации. Среди них представляет интерес, особенно для синтеза энергоемких соединений, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам благодаря высоким выходам реакции, селективности, мягким условиям проведения реакции, доступности. Однако использование этого подхода ограничено как при синтезе полимеров в целом, так и СРП в частности. Соответственно, практически не уделяется внимания исследованию кинетических закономерностей процессов синтеза такого рода СРП.

Цель работы заключается в изучении и сопоставлении кинетических закономерностей реакций полиприсоединения азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ<sub>2</sub> - 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (АБПОТ) и 2,4-диазидо-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (ДАПОТ) в неизотермических условиях при проведении реакции в расплаве. Для этого экспериментальные данные по тепловыделению в процессе полимеризации, зафиксированному при различных скоростях нагрева, были обработаны рядом изоконверсионных методов. В результате определены порядок реакции для обоих мономеров, эффективные энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-01076 оф<sub>и</sub>\_м.

## СОЛИ Co(II) и Cu(II) – КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ЭПОКСИД СТИРОЛА – АМИН

Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: plv@icp.ac.ru

Пара-толуолсульфокислота катализирует реакции эпоксида с водой, со спиртами, аминами, гидрохиноном, сопровождаемые поглощением молекулярного кислорода, свидетельствующем о появлении в сложной системе свободных радикалов. Недавно обнаружено, что соли Co(II) и Cu(II) способны катализировать окисление двойной системы (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – амин, анилин (Ан) или *б*-нафтиламин (Нам) [1]. Это новое явление, до сих пор известны гетеролитические реакции аминов с эпоксидами, катализированные соединениями металлов.

В растворе трет.бутанола с хлорбензолом (БУХ, 9:1 об.) двойные системы ДС<sub>(ЭС-Ан)</sub> и ДС<sub>(ЭС-Нам)</sub> поглощают кислород в присутствии солей Cu(II) и Co(II). Наибольшей каталитической активностью обладают хлориды меди и кобальта, соответственно. Кинетика окисления тройной системы ТрС<sub>(ЭС-Ан-CuCl<sub>2</sub>)</sub> сложная, с быстрым замедлением. Сложной реакции окисления отвечает первый порядок по [ЭС]; порядок по катализатору выше первого, зависимость скорости от [Ан] выражается кривой с насыщением («запределиванием»). Введение в исходный реакционный раствор небольших концентраций уксусной кислоты (разбавление кислоты ~ в 30 раз) меняет кинетику окисления. Окисление идет с постоянной скоростью, скорость окисления надежно измеряется. При этом точки, отвечающие окислению в присутствии кислоты и в отсутствие ее, ложатся на одну прямую, выражающую зависимость скорости окисления  $V = k[ЭС]$ .

Совпадение данных по скоростям для окисления без кислоты и в ее присутствии позволяет заключить, что роль кислоты состоит в способности поддерживать высокую активность медного катализатора, предотвращая дезактивацию, быстро протекающую в отсутствие кислоты. Вывод этот применим и к данным по окислению в присутствии Со.

1. Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 2017. Т. 47. № 4. С. 412.

# КИНЕТИКА, ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Сиротин И.С.<sup>1,2</sup>, Онучин Д.В.<sup>1,2</sup>, Горбунова И.Ю.<sup>1</sup>,  
Филатов С.Н.<sup>1</sup> Киреев В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Полиофит», Москва, Россия*

E-mail: isirotin@muctr.ru

Эпоксидные олигомеры занимают особую роль в современной промышленности. Развитие техники требует разнообразных эпоксиаминных материалов. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров, отвержденных при невысоких температурах, зачастую обладают низкими и нестабильными эксплуатационными характеристиками.

Одним из путей устранения подобных недостатков является структурная модификация, в частности добавками совместимых олигомеров с более высокой функциональностью, встраивающимися в формирующуюся при отверждении сетчатую структуру.

Перспективным классом таких модификаторов являются полифункциональные эпоксиарилоксициклофосфазены (ЭЦФ). Однако на данный момент они рекомендуются преимущественно в качестве антипиренов, а прочие эффекты, достигаемые при модификации исследованы мало. Устранение этого упущения является одной из задач настоящей работы, особенно в связи с появлением новых технологичных способов синтеза эпоксифосфазенов.

В настоящей работе изучен процесс отверждения и особенности его протекания при различных температурах и содержаниях добавок ЭЦФ. Сопоставлены результаты реокинетических, динамических механических и калориметрических исследований процесса отверждения низкомолекулярным полиамидом Л-20 смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 с эпоксифосфазеном, оценена пригодность использования указанной системы в качестве универсального связующего «холодного» отверждения с улучшенными свойствами.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", номер соглашения 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0016.



## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

Стоцкая О.А., Розенцвет В.А.

*Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия*

E-mail: stockaya\_olesya@mail.ru

Несмотря на широкое применение процессов катионной полимеризации сопряженных диенов в промышленности, в литературе имеются немногочисленные сведения о кинетических параметрах реакции, таких как концентрации активных центров полимеризации ( $C_A$ ), константы скорости реакций роста ( $K_p$ ) и передачи цепи. Характерной чертой реакции катионной полимеризации сопряженных диенов является относительное постоянство значений среднечисленных молекулярных масс ( $M_n$ ) полимера в ходе процесса. Это не позволяет использовать известные кинетические методы определения константы скорости реакции роста, основанные на изменении значений  $M_n$  с ростом конверсии мономера.

Целью настоящей работы являлась разработка нового подхода к экспериментальному определению значений  $C_A$  и  $K_p$  в процессе катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы  $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид.

Разработанный метод заключается в идентификации и количественном расчете по данным ЯМР  $^{13}C$  спектров содержания начальных *трет*-бутильных звеньев в макромолекулах полиизопрена, синтезированного при различной конверсии мономера. Последующая экстраполяция этих значений на нулевую конверсию позволяет экспериментально определить концентрацию активных центров полимеризации и рассчитать константу скорости реакции роста полимерной цепи. Установлено, что константы скорости роста цепи увеличиваются при уменьшении температуры процесса и исходной концентрации мономера и в зависимости от условий полимеризации находятся на уровне от 30 до 110 л/моль·мин. Повышение концентрации  $TiCl_4$  в системе в 2 раза приводит к соответствующему возрастанию концентрации активных центров полимеризации. Это подтверждает ранее высказанное предположение, что активный центр катионной полимеризации изопрена представляет собой ионную пару, образующуюся при взаимодействии  $TiCl_4$  с *трет*-бутилхлоридом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 17-43-630945).

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2,2,2]ОКТАНА – ЭТИЛЕН ОКСИДА

Тарасов А.Е., Гришук А.А., Бадамшина Э.Р.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Одной из важнейших областей применения полиакрилонитрила (ПАН), синтезируемого в промышленности методами радикальной полимеризации, является получение углеволокна в процессе пиролиза "белого" ПАН-волокна. В настоящее время остро стоит проблема разработки новых перспективных способов получения ПАН. Нами разработаны новые иницирующие системы на основе бициклических диаминов и оксидов низших олефинов для анионной полимеризации акрилонитрила (АН). В докладе представлены результаты изучения влияния условий полимеризации АН под действием системы 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (ДАБКО) – этилен оксид (ЭО) на кинетику процесса и свойства получаемого ПАН. В ходе исследования варьировали концентрацию ЭО, общую концентрацию иницирующей системы при соотношении ДАБКО:ЭО = 1 и соотношение растворителей диметилсульфоксид (ДМСО)-тетрагидрофуран (ТГФ).

Показано, что увеличение концентрации ЭО при постоянной концентрации ДАБКО и АН приводит к возрастанию общей скорости полимеризации, но, в то же время, и скорости передачи цепи на полимер, в результате чего образуются более разветвленные полимеры. При этом при соотношении ДАБКО/ЭО меньше 0,5 порядок скорости полимеризации меняется с первого на второй. Аналогично, при увеличении общей концентрации иницирующей системы (при соотношении ДАБКО:ЭО = 1) также происходит ускорение реакций полимеризации АН и возрастание интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер. Однако, в отличие от первого случая, при изменении концентрации иницирующей системы порядок (первый) реакции не меняется. Показано, что в среде ДМСО полимеризация АН под действием системы ДАБКО:ЭО протекает с большей скоростью, чем в среде ТГФ при прочих равных условиях. При этом в среде ТГФ образуется более высокомолекулярный продукт, не смотря на то, что ПАН нерастворим в ТГФ, и полимеризация протекает гетерогенно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-03-04592 А).

# ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТАМИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Фадеева Н.В., Курмаз С.В., Курочкин С.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

В работе обсуждаются особенности трехмерной радикальной сополимеризации смесей *N*-винилпирролидон (ВП) – диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), ВП – диметакрилат 1,6-гександиола (ДМГД) и ВП – диметакрилат триэтиленгликоля (ДМТЭГ) эквимольного состава в отсутствие и в присутствии поли-*N*-винилпирролидонов, разветвленных ДМЭГ (1), ДМГД (2) и ДМТЭГ (3). Сополимеры 1-3 заданного состава и молекулярной массы получены с помощью радикальной сополимеризации в толуоле в режиме передачи цепи.

Кинетика трехмерной радикальной (со)полимеризации диметакрилатов и систем ВП-диметакрилат, ВП-диметакрилат-полимерная добавка, инициированная 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрилом, изучена методом изотермической калориметрии. Сополимеризация смесей мономеров сопровождалась существенным увеличением темпа автоускорения, начало которого смещалось в область малых конверсий. Резкий рост приведенной скорости и конверсии С=C связей при сополимеризации ВП-ДМГД может быть связан с наличием в смеси стабильных агрегатов гидрофобного мономера – нано- и микрореакторов, в которых протекает реакция. В пользу этого свидетельствовало значение средней интенсивности рассеяния света *I*, измеренное методом ДРС при 20-55°C, которое многократно превышало значение *I* исходных мономеров и смесей ВП-ДМЭГ, ВП-ДМТЭГ.

Показано, что амфифильные сополимеры 1-3 (1 мас.%) в изопропиловом спирте и в мономерных смесях образуют стабильные агрегаты мицеллярного типа. В присутствии 1-3 приведенная скорость процесса существенно снижалась по сравнению с соответствующими смесями мономеров. При этом сополимеризация системы ВП-ДМГД-2, как и исходной смеси ВП-ДМГД, протекала с максимальной скоростью. Полученные результаты имеют важное научно-практическое значение для процесса формирования полимерных композитов и нанопористых полимерных сеток на основе ВП [1].

1. Фадеева Н.В., Курмаз С.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., и др. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2017. Т. 61. № 3. С. 214.

*Термодинамика и  
трансляционные процессы  
в олигомерных системах*

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА В ОБЪЁМЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СРЕДЫ ПРИ ВСТРЕЧНОМ ДВИЖЕНИИ ГРАНИЦ ОСВЕЩЁННОСТИ

Анохина М.А., Батенькин М.А., Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия,  
E-mail: mensov@iomc.ras.ru*

Исследованы диффузионные процессы формирования концентрационных неоднородностей в фотополимеризующейся композиции (ФПК) с нейтральным компонентом (НК) в ходе её отверждения нестационарным световым потоком. Методом численного моделирования и экспериментально установлено, что при встречном движении границ освещённости вдоль слоя полимеризующейся среды можно эффективно изменять локальную концентрацию НК на участках размером десятки-сотни микрон. Для этого границу воздействия иницирующим излучением необходимо перемещать медленнее диффузионного перераспределения компонентов среды. Тогда локальное повышение концентрации НК в теневой области может достигать 60% при его начальном содержании 10% [1]. Об этом может свидетельствовать появление пористой, рассеивающей свет полимерной структуры как следствие локализации большего количества НК. При этом в областях, из которых НК был вытеснен, формируется оптически прозрачный полимер.

Экспериментально был осуществлён оптический дизайн пористых полимерных материалов в ходе их получения из олигоэфиракрилатов методом фотополимеризации. В качестве нейтральной добавки применяли низкомолекулярные спирты. Необходимое динамическое распределение интенсивности света формировалось с помощью управляемой компьютером светоклапанной матрицей DLP проектора.

Показано, что диффузионные процессы в ФПК, стимулированные нестационарным неоднородным излучением, позволяют не только эффективно создавать неоднородно-структурированные полимерные материалы, но и открывают возможность для реализации одностадийного оптического дизайна таких материалов: фигурное формирование, формирование монолитных обечаек и иных конструктивов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00137.

1. *Baten'kin M.A., Mensov S.N., Morozova M.A., Polushtaytsev Yu.V. // Journal of Polymer Research. 2015. V 22. no 12. Article ID 247.*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СОВМЕЩЕНИЯ ВЫСОКО- И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ворончихин В.Д.

*Сибирский государственный аэрокосмический университет  
имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия*

E-mail: vvd-77@mail.ru

Способ совмещения высоко- и низкомолекулярных каучуков (механический при смешении и на стадии синтеза полимера) оказывает влияние на свойства создаваемых эластомерных материалов.

Высокомолекулярной компонентой в работе являлись бутадиен-нитрильные каучуки различной полярности (БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40). Совмещение латекса каучука с эмульсией функционального олигомера деление проводилось по традиционным методикам. Установленная повышенная стабильность разработанных эмульсий кислородсодержащих олигомеров (СКД-ГТРА, СКД-КТР) обусловлена наличием в их структуре групп, обеспечивающих свойства ПАВ.

Механическое совмещение высоко- и низкомолекулярных каучуков в большей степени понижает вязкость смеси в сравнении с совмещением на стадии синтеза, что характеризует большую степень дефектности образуемой полимерной системы. Исследуемые олигомеры проявляют свойства ПАВ по отношению к техническому углероду, что выражается в понижении уровня минимального крутящего момента.

Присутствие функциональных олигомеров в составе резиновых смесей обеспечивает увеличение индукционного периода и оптимального времени вулканизации. Полученные вулканизаты, вне зависимости от способа совмещения высоко- и низкомолекулярной компоненты, имеют пониженный уровень упруго-прочностных свойств.

Повышение уровня работы разрушения вулканизатов каучук-олигомерных композиций, содержащих олигомер, введенный на стадии латекса, связано с более однородным распределением олигомера в матрице полимера. Низкомодульная фаза является не очагом разрушения, а областью, рассеивающей энергию деформирования.

Комплексно оценивая полученные результаты отмечается преимущество совмещения высоко- и низкомолекулярных каучуков на стадии синтеза вследствие образования в процессе вулканизации микрогетерогенной структуры, обеспечивающей увеличение срока эксплуатации изделий в режиме заданных деформаций.

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СМЕШЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕР-НАПОЛНИТЕЛЬ

Ворончихин В.Д., Овчинников А.Н.

*Сибирский государственный аэрокосмический университет  
имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия*

E-mail: vvd-77@mail.ru

Наличие в граничной области эластомер-наполнитель функциональных соединений олигомерного типа обеспечивает необходимую степень распределения дисперсных частиц в матрице.

В основу методики оценки качества смешения и интенсивности межфазного взаимодействия были приняты следующие положения:

1. В первичный период прогрева смеси в вязкое течение переходит матрица, не участвующая в образовании граничного слоя полимер-наполнитель. Это явление характеризуется углом наклона  $\alpha_2$  реометрической кривой на начальном этапе прогрева образца.

2. По мере прогрева смеси в вязкое течение вовлекаются макромолекулы ограниченного в подвижности граничного слоя. Данный процесс выражается углом наклона  $\alpha_1$  на реометрической кривой на участке выхода на равновесное значение минимального крутящего момента.

Наличие маловязкой микрофазы, несорбированной наполнителем, позволяет макромолекулам матрицы с меньшими энергозатратами смещаться друг относительно друга и приводит к увеличению угла наклона  $\alpha_2$ . Это явление характерно для композиций, содержащих неактивные и полуактивные наполнители (графит ГЛС-3, техуглерод П 701 и Т 900) и не зависит от порядка ввода компонентов.

Адсорбция олигомерной фазы дисперсными наполнителями приводит к сокращению доли высокомолекулярного каучука взаимодействующего с наполнителями и уменьшению толщины слоя ограниченного в подвижности. Вследствие этого угол наклона  $\beta_2$  реометрической кривой уменьшается для наполнителей имеющих развитую удельную поверхность (техуглерод N 330, П 514).

Наиболее оптимальным способом получения наполненных каучук-олигомерных композиций является введение олигомера после наполнителя. Это обусловлено тем, что при смешении под действием сдвиговых деформаций в матрице высоковязкого полимера агломераты наполнителя разрушаются до агрегатов и последующее введение олигомера не позволяет агрегатам соединиться в агломераты.

## ФАЗОВАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИГЛИЦИДИЛНИТРАТОВ И ПОЛИУРЕТАНА

Лапин С.М., Даровских А.В., Романова Л.Б., Михайлов Ю.М.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: lapin\_sm@icp.ac.ru

Перспективными представителями сверхразветвленных полимеров являются сверхразветвленные полиэферы, содержащие большое количество гидроксильных групп. Примером сверхразветвленных полиэфиров является полиглицидол, получаемый полимеризацией глицидного спирта. Ранее была показана принципиальная возможность получения ПГН [1], и рассмотрены факторы, влияющие на процесс нитрования [2]. Вместе с тем, большой практический интерес имеет пластифицирующая способность полученных соединений. Поэтому целью настоящей работы является исследование фазовой совместимости ПГН, с различными молекулярными массами и степенью разветвленности, и полиуретана (ПУ) на основе ПБ-БА, МДИ и бутандиола.

Процесс взаиморастворения изучали с помощью интерференционного микрометода [3]. В результате исследования было установлено, что ПУ ограниченно совмещается с ПГН. Сведения о взаимной растворимости в интервале температур 20 – 100°C были использованы для построения диаграмм фазового состояния (ДФС). Полученные ДФС характеризуются верхней критической температурой смешения (ВКТС). Для всех изученных систем при температуре  $T = 80^\circ\text{C}$  определены коэффициенты взаимодиффузии.

1. *Музафаров А.М., Королев А.М., Ганина Л.В., Кузаев А.И., Михайлов Ю.М.* // Мат. II Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы», Черноголовка, 2004. С. 98.
2. *Даровских А.В., Баринова Л.С., Романова Л.Б., Михайлов Ю.М.* // Мат. III Всеросс. мол. конф. «Успехи химической физики», Черноголовка, 2016. С. 113.
3. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. Москва: Химия, 1979.



## ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СИСТЕМАХ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕР С НКТС

Никулова У.В., Чалых А.Е.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*  
E-mail: ulianan@rambler.ru

Методом оптической интерферометрии проведена серия экспериментов на системах с нижней критической температурой смешения: полистирол – поливинилметиловый эфир, поливинилметиловый эфир – вода и поливинилкапролатам – вода.

Получены концентрационные профили переходных зон сопряженных фаз. Проанализировано их изменение при переходе от однофазной структуре к двухфазной. Отмечен уникальный вид профиля для системы ПВМЭ – вода, которая имеет две НКТС на одной диаграмме, связанные с формированием сложного комплекса полимера с водой в области средних концентраций. Построены диаграммы фазовых состояний.

По концентрационным профилям оценены численные значения трансляционных коэффициентов диффузии для всех исследованных систем. Так, например, для системы ПС – ПВМЭ при диапазоне температур 110-160°C они лежат в области  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для низкомолекулярного ПС и в области  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с для высокомолекулярного ПС. В то же время система ПВМЭ – вода характеризуется коэффициентами диффузии порядка  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при температурах 25-30°C. Эти значения сопоставлены с данными, полученными для трансляционной подвижности олигомерного полистирола в полистирол других молекулярных масс.

Построены зависимости коэффициентов диффузии от концентрации, температуры и молекулярной массы компонентов. Отмечен специфический вид температурной зависимости коэффициентов диффузии в координатах Аррениуса для систем с НКТС, связанный с термодинамической неидеальностью систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований, проект №17-03-00197 А

## ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш., Вальцифер И.В.  
*Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия*  
E-mail: tselishch@yandex.ru

Исследовано влияние дисперсности частиц наполнителя и их взаимодействия на закономерности течения дисперсной и олигомерной композиций. В качестве наполнителя использовался наноразмерный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), микроразмерные порошки из полиметилметакрилата (ПММА) и стеклянных шариков (СМШ). По данным электронной и оптической микроскопии частицы  $\text{SiO}_2$  характеризуются овальной формой с размером 10 - 60 нм, частицы ПММА и СМШ сферической формой со средним размером 300 и 600 мкм соответственно. Площадь поверхности порошков, по результатам низкотемпературной адсорбции азота, составляла:  $\text{SiO}_2$  - 170 - 500  $\text{м}^2/\text{г}$ , ПММА и СМШ - 15 и 6  $\text{м}^2/\text{г}$ . В качестве основы олигомерной матрицы использовался полидиенуретандиэпоксид с диоктилсебационатом.

Получено, что кривые течения олигомерных композиций с микро- и нанодисперсными компонентами, определённые на вискозиметре «Rheotest RN4.1», различаются. Для последних характерно появление двух специфических гистерезисных областей, образуемых кривыми течения с нарастающей и убывающей скоростью сдвига, при отношении скорости к времени 0.01 – 0.6  $\text{с}^{-1}/\text{с}$ . Размеры этих областей связаны с образованием и разрушением микроструктур наполнителя в матрице и зависят от температуры среды и скорости сдвига. Оценены величины энергии, затрачиваемой на изменение микроструктурных образований в олигомерной композиции, и влияние дисперсности наполнителя на устойчивость структур к сдвигающим напряжениям.

Исследовано влияние влаги в дисперсных наполнителях олигомерной композиции на закономерности течения. Получено, что рост содержания влаги приводит, вначале, к образованию жидких прослоек и капиллярных сил между частицами, затем, к изменениям формы прослоек и величин сил, вплоть до их исчезновения. Изменения содержания влаги и оценённых величин капиллярных сил сопровождаются экстремальными изменениями текучести композиций, характеризующейся их различными реологическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №17-03-01182-а.

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ РЕАКТОПЛАСТ – ТЕРМОПЛАСТ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Шапагин А.В., Чалых А.Е.

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фrumкина,  
Москва, Россия*

E-mail: shapagin@mail.ru

Современные связующие композиционных материалов на основе реактопластов часто модифицируют как растворимыми, так и частично растворимыми термопластичными полимерами.

Целью работы было изучение структурообразования в межфазной диффузионной области на границе раздела реактопласта и термопласта в процессе химической реакции отверждения. Для комплексного изучения структурообразования, на примере системы эпоксидный олигомер (ЭД-20) – полисульфон с молекулярной массой ( $M_n$ ) 19000, отверждаемой диаминодифенилсульфоном, использовали современные физико-химические методы. Совместимость и макромолекулярную подвижность компонентов систем до и в процессе отверждения изучали интерференционным микрометодом на оптическом диффузиометре (ОДА-2). Фазовую структуру межфазной границы отвержденных систем анализировали при помощи электронного сканирующего микроскопа (Philips SEM-500).

В широком температурно-концентрационном диапазоне получены диаграммы фазовых состояний и рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии исходных линейных систем. Прослежено их изменение в процессе образования пространственной сетки химических связей. Из значений коэффициентов диффузии рассчитана и подтверждена *in situ* ширина диффузионной межфазной зоны. Изучена фазовая структура исследуемых систем отвержденных при различных температурных режимах, построены концентрационные зависимости размеров фаз.

Таким образом, по итогам работы была установлена корреляция между размерами фаз в градиентной по концентрации гетерогенной межфазной области и температурно-временными технологическими параметрами ее формирования и химической реакции отверждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00197 А.

*Олигомерные нанотехнологии и  
нанокompозиты*

## FAST AND EFFICIENT ENERGY TRANSPORT IN OLIGOMERS

Rubtsova N.I.<sup>1</sup>, Qasim L.N.<sup>2</sup>, Rubtsov I.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA*

<sup>2</sup> *Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118, USA*

E-mail: irubtsov@tulane.edu

Development of the nano-composite materials with desired heat management properties, including nanowires, thin layered structures, and self-assembled monolayer junctions, attracts broad interest. Such materials often involve polymeric/oligomeric components and can feature high or low thermal conductivity, depending on their design. The thermal conductivity of nano-structured materials is determined by the energy transport between and within each component of the material, which need to be understood for optimizing the properties of the material.

Recently developed relaxation-assisted two-dimensional infrared (RA 2DIR) spectroscopy is capable of studying energy transport in individual molecules in real time. The transport in a molecule is initiated by exciting an IR-active group (a tag); the method records the influence of the excess energy on another mode in the molecule (a reporter). The transport via oligomer backbone of all three tested types, alkanes, polyethyleneglycols and perfluoroalkanes, was found to be ballistic, although to different distances, while the transport within the end groups was diffusive. Interestingly, the transport speeds via different chain types differ by over 3.5 fold. Moreover, the transport speed via alkane chains was found to be dependent on the type of the vibrational mode initiating the transport. To explain the effect, the chain bands involved in the wavepacket formation were analyzed. We found that the transport initiated in alkanes by exciting the stretching mode of the azido end group ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) occurs predominantly via the  $\text{CH}_2$  twisting and wagging chain bands, but the transport initiated by the  $\text{C}=\text{O}$  stretching modes of the carboxylic acid or succinimide ester end groups occurs via the  $\text{C}-\text{C}$  stretching and  $\text{CH}_2$  rocking bands of the alkane chain [1]. Shorter characteristic length of the ballistic transport was found for PEG chains [2].

NSF support for the project (CHE-1462075) and for constructing a fully-automated 2DIR instrument (CHE-1040491) is gratefully acknowledged.

1. Rubtsova N.I., Qasim L.N., Kurnosov A.A., Burin A.L., Rubtsov I.V. Ballistic energy transport in oligomers. *Acc. Chem. Res.* (2015), **48**, 2547-55.
2. Qasim L.N., Kurnosov A.A., Yue Y., Lin Z., Burin A.L., Rubtsov I.V., Energy transport in PEG oligomers: Contributions of different optical bands, *J. Phys. Chem. C*, (2016) **120**(47), 26663-26677.

## НАНОМОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Абдрахманова Л.А., Чутаев Б.Р., Низамов Р.К., Хозин В.Г.  
*Казанский государственный архитектурно-строительный  
университет, Казань, Россия*  
E-mail: la@kgasu.ru

Рассмотрены закономерности изменения структуры и свойств при модификации поливинилхлоридных композиций наночастицами различной природы. В качестве базовых рецептов рассмотрены наполненные поливинилхлоридные композиции, содержащие: 1-слоистые бентониты в количестве от 1 до 10 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ; 2-древесную муку в количестве от 25 до 100 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ.

В качестве наномодификаторов использованы однослойные углеродные нанотрубки в виде дисперсии в 2%-ном водном растворе сульфанола (0.1%). Сульфанол (ПАВ) – смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислоты. Введение наномодификатора осуществлялось в случае композиций ПВХ-бентониты методом органофилизации глинистых частиц водными растворами сульфанола, содержащими углеродные нанотрубки. Показано, что при органофилизации происходит разрушение агрегатов глинистых частиц, а также изменяется соотношение минералов и примесей в глине. Оптимальные концентрации органофицированной глины в ПВХ-композициях почти в 2 раза превышают таковые при совмещении ПВХ с немодифицированной глиной. Структура поверхности пленочных образцов наполненного ПВХ изучена методом сканирующей электронной микроскопии, а структурные изменения методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Введение наномодификатора в случае древеснонаполненных композиций проводилось через обработку древесной муки водными дисперсиями углеродных трубок в растворе ПАВ с последующей ее сушкой. Установлено, что углеродные нанотрубки располагаются преимущественно на поверхности частиц древесной муки, что, приводит к значительному снижению вязкости расплавов ПВХ-композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного Задания Минобрнауки РФ № 7.1955.2014/К.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НАНОКОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИАКРИЛАТА  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ОТ СОДЕРЖАНИЯ  $\text{SiO}_2$

Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З.,  
Богданова Л.М., Ярмоленко О.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: guzalia.rb@yandex.ru

Проведено комплексное исследование нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилат полиэтиленгликоля, ДАК-ПЭГ (Aldrich) с молекулярной массой 575 и 700, 1М раствора  $\text{LiBF}_4$  в гамма-бутиролактоне (ГБЛ) с добавлением до 12 мас.%  $\text{SiO}_2$  (Аэросил 380, средняя величина частиц 7 нм), которые были получены по реакции радикальной полимеризации, инициированной перекисью бензоила. Исследования методом импеданса показали, что проводимость пленок имеет сложную зависимость от содержания нанопорошка: присутствует два максимума при 2 и 6 мас.%  $\text{SiO}_2$ , которые приблизительно равны  $4.0 \div 4.8$  мСм/см при  $20^\circ\text{C}$ , причем это характерно для ДАК-ПЭГ с  $M_n$  575 и 700, полученных без УЗ-обработки. Для образцов с обработкой УЗ полимеризационной композиции, наблюдается только 1 максимум проводимости при 8 мас.%  $\text{SiO}_2$ . Для понимания причины появления двух максимумов был использован метод ДСК.  $T_g$  для электролитов всех составов была одинаковой и равна значению  $T_g$  жидкого электролита ( $-133 \pm 1$  °C). На ДСК-диаграммах можно проследить зависимость положения и ширины пиков первого рода (плавления и кристаллизации) растворителя ГБЛ в полимерных электролитах в зависимости от концентрации  $\text{SiO}_2$ . С помощью квантово-химического моделирования различных сольватных комплексов ионов с молекулами ГБЛ было объяснено соотношение пиков первого рода на ДСК диаграммах и установлена природа максимума проводимости при 2 мас.%  $\text{SiO}_2$ , связанная с диссоциацией соли. Второй максимум проводимости при 6 мас.%  $\text{SiO}_2$  соотносится со значительным изменением характера кривых ДСК, где два экзотермических пика сливаются в один широкий пик. В этом случае достигается порог перколяции с образованием протяженных путей проводимости с участием наночастиц  $\text{SiO}_2$ .

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-03-02328.

## ОРИЕНТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦАХ СТЕКЛО- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ ПОСРЕДСТВОМ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Булгаков Д.А., Горенберг А.Я., Куперман А.М.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, Россия*  
E-mail: viva@chph.ras.ru

Армированные пластики на основе эпоксидных матриц и высокопрочных непрерывных волокон различной природы широко применяются в современной технике. Такие материалы имеют высокие упруго-прочностные характеристики при растяжении и сжатии, обусловленные свойствами армирующих волокон. В то же время, их существенным недостатком являются определяемые свойствами эпоксидной матрицы низкая прочность при сдвиге.

Исследования по ориентированию углеродных наночастиц проводили на намоточных кольцевых образцах стекло- и органопластиков. В связующее (смола ЭД-20) вводили наномодификаторы - углеродные нанотрубки «Таунит-М» и графеновые нанопластины ГНП. Армированные пластики изготавливали путем намотки волокна на цилиндрическую оправку с последующим отверждением в термошкафу. Ориентирование наночастиц проводили в процессе отверждения образцов переменным электрическим током частотой 50 Гц в течение 3-х часов при помощи гибких электродов из алюминиевой фольги.

Для стеклопластиков применение метода ориентирования частиц наномодификаторов посредством электрического поля приводит к росту прочности при сдвиге при квазистатическом нагружении на 30-35% (в зависимости от вида модификатора), по сравнению с контрольными образцами. При ударном нагружении прочность при сдвиге возрастает на 15%.

Модификация матриц органопластиков ориентированными переменным электрическим полем наночастицами не приводит к росту прочности при сдвиге.

Полученные результаты подтверждают эффективность разработанного нами метода ориентации токопроводящих наночастиц наполнителей посредством переменного электрического поля для улучшения физико-механических свойств стеклопластиков.



## МАГНИТОАКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Бычков А.Н.,<sup>1,2</sup> Бубнова М.Л.,<sup>1</sup> Лесничая В.А.,<sup>1</sup> Голубева Н.Д.,<sup>1</sup>  
Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский авиационный  
институт (национальный исследовательский университет)»,

Москва, Россия

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Получены и охарактеризованы нанокomпозиционные материалы на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и эпоксидной смолы и матрично-стабилизированных наночастиц Co, Ni, Fe, а также высокодисперсных частиц оксида железа (III, II). Металлосодержащие наночастицы в диапазоне концентраций 0.5-20 масс.% вводили в полимерную матрицу экструзионным методом в расплаве полимера или на стадии полимеризационного отверждения. Для полученных нанокomпозиционных материалов изучены механические свойства при статическом растяжении и в динамических условиях. Показано, что физико-механические характеристики полученных нанокomпозиционных пленок зависят от содержания нанонаполнителя, а также от режима формирования пленок. В образцах ЛПЭНП/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с увеличением содержания нанонаполнителя увеличивается модуль упругости, в то время как величина прочности на разрыв уменьшается. Влияние нанонаполнителей на трещиностойкие свойства композитов изучали в системах матрично-стабилизированных наночастиц Ni (Fe)/эпоксидный полимер с концентрацией наночастиц 0.2 и 1.0 масс.%. Трещиностойкость возрастает в 1.5- 3 раза для м-Ni/ЭП, в случае м-Fe/ЭП композитов – в 3.4 – 4.6 раза в зависимости от размера частиц нанонаполнителя. Показано, что наблюдаемый характер изменения критической скорости освобождения упругой энергии связан со структурой матрично-стабилизированных наночастиц металлов. Полученные нанокomпозиционные пленочные материалы проявляют ферро- и суперпарамагнитными свойства. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-43-500631-р\_а.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Клюев И.Ю., Куперман А. М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: kluv91990@mail.ru

Полимерные композиционные материалы с улучшенными электрофизическими свойствами успешно применяются для защиты от электростатических зарядов и электромагнитного излучения. При взаимодействии электромагнитного излучения с проводящими материалами происходит их частичное рассеяние и отражение. Для создания полимерных материалов, обеспечивающих снижение воздействия электромагнитных полей на электронные компоненты, платы вычислительной техники и биологические объекты, необходимо получить материалы с заданными значениями электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенсом диэлектрических потерь.

Высокая реакционная способность и низкая вязкость эпоксидных смол позволяют эффективно применять их в качестве заливочных и пропиточных компаундов, клеев, связующих в стеклопластиках, пресскомпозициях и покрытиях. Эпоксидные смолы являются диэлектриками, поэтому в них вводят проводящие частицы для увеличения электропроводности, в основном, углеродные.

Углеродные наночастицы склонны к агломерации в процессе отверждения. Это приводит к ухудшению электрофизических свойств. Для решения проблемы агломерации необходимо функционализировать наполнители или использовать поверхностно - активные вещества (ПАВ).

В работе исследованы электропроводность и диэлектрическая проницаемость материалов на основе эпоксидной матрицы с различным содержанием углеродных наполнителей разной формы. В качестве наполнителя использовали многостенные и одностенные углеродные нанотрубки, коллоидный графит и технический аморфный углерод.

Показаны уменьшение порога перколяции более чем в 100 раз и улучшение диэлектрических характеристик при использовании ОУНГ с ПАВ по сравнению с чистыми наполнителями.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С  
ОЛИГОСТИРИЛКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В  
ДИЭПОКСИДНОМ ОЛИГОМЕРЕ ЭД-20 И ЭЛАСТОМЕРНОМ  
ПОЛИУРЕТАНЕ

Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л., Тарасов А.Е., Гришук А.А., Бадамшина Э.Р.  
*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
E-mail: gurieva@isp.ac.ru

В настоящей работе синтезированы наночастицы серебра (НЧС) в одностадийных реакциях восстановления прекурсоров-иономеров олигостирилмонокарбоксилатов серебра (ОС-СООAg), ММ=1000, ММР=1.1 [1, 2], эпоксидной смолой ЭД-20 и полиуретаном на основе макродиизоцианата Адипрен L100 при 75°C.

Кинетические закономерности формирования НЧС исследованы методами ПЭМ, UV-vis и ИК-спектроскопии. В результате обеих реакций образуются сферические НЧС с олигостирилкарбоксилатными лигандами диаметром  $\approx 2$  нм с узким распределением по размерам.

Наличие электронодонорных групп в диэпоксиде и в полиуретане обеспечивает реакцию восстановления  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  с образованием зародышей  $(\text{Ag}^0)_n$  из прекурсора через образование дифильных комплексов карбоксилата серебра с эпоксидной смолой или полиуретаном.

На скорость процесса восстановления существенно влияет вязкость реакционных систем. Измерены энергия активации формирования НЧС в ЭД-20 на стадии их накопления ( $E_{\text{акт}} \approx 100 \pm 10$  кДж/моль) и энергия активации вязкого течения ЭД-20 ( $E_{\text{акт}} = 67$  кДж/моль). Определена пороговая температура (75°C), при которой из прекурсора ОС-СООAg в диэпоксидном олигомере формируются узкоразмерные НЧС.

Реакция восстановления ОС-СООAg олигомерами, содержащими электронодонорные группы, может использоваться как способ модификации наночастицами серебра олигомерных связующих при создании нанокомпозитов.

1. Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И. и др. // *Высокомолек. соед. Б.* 2013. Т. 55. № 3. С. 354.
2. Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л. // *Высокомолек. соед. Б.* 2015. Т. 57. № 6, С. 422.

Работа выполнена по теме государственного задания № 01201055328.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕДЬ И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ПЕКТИНА И ХИТОЗАНА

Кулябко Л.С., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И.

*Московский авиационный институт*

*(Национальный исследовательский университет), Москва, Россия*

E-mail: l.kylobko@gmail.com

Настоящее исследование посвящено выявлению особенностей получения нанокомпозигов на основе наночастиц  $\text{Cu}^0/\text{Ag}^0$  в матрице пектина и хитозана соответственно. Преимуществом создаваемых бионанокоспозигов является синергизм свойств полисахаридной матрицы и биометаллов. Синтез наночастиц осуществлялся восстановлением  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$  с использованием различных восстановителей: гидразин, дигидрокверцетин (dQr), глюкоза (Glu), аскорбиновая кислота (Asc) в среде стабилизирующей полимерной матрицы. Показано, что важным при формировании нанокомпозигов является исследование корреляций "предыстория получения (порядок внесения восстановителя, природа восстановителя и стабилизатора) – фазовый состав/структура - морфология (размер частиц) – выход наночастиц".

Показано, что при восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  в среде пектина для полного восстановления следует использовать в качестве восстановителя Glu без дополнительной очистки или Asc с последующей очисткой от побочных компонентов, при восстановлении  $\text{Ag}^+$  в среде пектина – Glu. Использование dQr приводило к неполному восстановлению в данных условиях синтеза.

В хитозановой матрице для системы, содержащей  $\text{Cu}^0$ , использование Asc приводит к полному восстановлению  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^0$ . Для системы, содержащей  $\text{Ag}^0$ , использование dQr приводит к полному восстановлению  $\text{Ag}^+$  по сравнению с Asc и Glu.

Эффективная стабилизация наночастиц металлов хитозаном по сравнению с пектином обусловлена сильным комплексообразующим потенциалом хитозана за счет образования хелатных структур с ионами металлов, а также его дополнительным вкладом в процесс их восстановления. Изменение ряда Red-Ox потенциалов при синтезе в среде хитозана, вероятно, связано с образованием комплексов «хитозан-глюкоза», снижающих реакционную способность глюкозы (Kanatt, 2008). Сравнительная активность металлов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в Red-Ox реакциях для всех систем полностью согласуется с электрохимическим рядом активности металлов.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЁНОК НАНОКОМПОЗИТА Ag-ЭД20, СИНТЕЗИРОВАННОГО IN SITU.

Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф., Богданова Л.М., Иржак В.И.

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: rabenok@icp.ac.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям электрических свойств эпоксидных наноконкомпозитов (НК) [1]. В данной работе изучено влияние миристата серебра (AgMy) как прекурсора наночастиц (НЧ) серебра в области низких концентраций  $\leq 0.8$  масс.% на сквозную проводимость  $\sigma_{dc}$  эпоксидного олигомера.

Образцы были получены методом, описанным в [2]. Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот  $10^2$ - $10^5$  Гц и температур 133 до 453 К [2].

Исследования показали, что на температурной зависимости  $\sigma_{dc}$  наблюдается два участка (рис. 1). Выше температуры стеклования ( $T_g$ ) зависимость соответствует эмпирическому закону Фогеля – Фулчера – Таммана

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0/(T-T_0)\}$$

(где  $T_0$  - температура Фогеля,  $D$  — силовой параметр), при этом  $T_0$  не зависит от концентрации НЧ, а ниже  $T_g$  — зависимость аррениусовская. Наблюдаемый "ломаный" вид зависимости, по-видимому, обусловлен изменением механизма проводимости после "замораживания" ионной подвижности при температурах  $< T_g$ . Полученная зависимость  $\sigma_{dc}$  от концентрации AgMy была близка к корневой, что свидетельствовало об отсутствии перколяции в исследованной области концентраций.

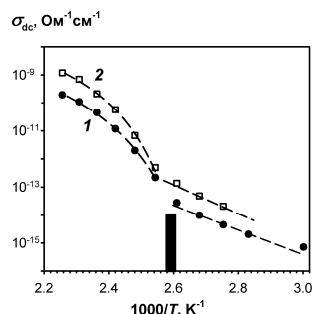


Рис. 1 Температурная зависимость сквозной проводимости НК с разной концентрацией введенного AgMy. 1 – 0.032; 2 – 0.7 масс.%. На рисунке черным прямоугольником показан диапазон  $T_g$  полученных методом ДСК [2].

исследованной области концентраций.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0036).

1. *Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R. et al. // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. P. 1933.*

2. *Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Джавадян Э.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 2014. Т. 56. № 3. С. 289.*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛПЭНП И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III,II)

Рабенко Е.В.,<sup>1</sup> Новиков Г.Ф.,<sup>1</sup> Бычков А.Н.,<sup>2</sup> Голубева Н.Д.,<sup>1</sup>  
Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Интерес к нанокomпозиционным материалам на базе крупнотоннажных термопластичных полимеров обусловлен комплексом неаддитивных механических и функциональных свойств по сравнению с исходными полимерами и традиционными полимер – наполненными композициями [1].

Получены и охарактеризованы нанокomпозиционные материалы на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) марки 3306 WС4 и высокодисперсных частиц оксида железа (III,II). Нанокomпозиты (НК) получены методом, описанным в [1]. Фазовый состав и микроструктура НК изучены методами РФА и электронной микроскопии. Средний размер НЧ магнетита составляет 15 нм.

Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот  $10^{-2}$  -  $10^5$  Гц и температур 113 - 383 К [2]. Обнаружено, что на зависимости  $\epsilon''(f)$  наблюдалось два пика: низкочастотный ( $\Pi_1$ ) и высокочастотный ( $\Pi_2$ ). Показано, что при увеличении концентрации вводимых НЧ наблюдается не только увеличение амплитуды пика  $\Pi_1$ , но и смещение его по частоте. Обнаружено, что для концентраций  $\text{Fe}_3\text{O}_4 < 3\%$  на низких частотах в измеренном диапазоне температур наблюдается плато, обусловленное сквозной проводимостью.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0025) и (№ ФАНО 0089-2014-0036).

1. Бычков А.Н., Соколов Е.А., Фетисов Г.П. и др. // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т.24. №2. С. 209-220.

2. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Эстрин Я.И. и др. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №10 С. 1605-1609.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Сенчихин И.Н.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>, Харитоновна Е.В.<sup>1</sup>,  
Ролдугин В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия*  
E-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Проблема создания композиционных наноматериалов является в настоящее время одной из центральных для коллоидной и супрамолекулярной химии. Использование в композитах наноразмерных компонентов позволяет придать им уникальные свойства и улучшить эксплуатационные характеристики, что открывает перед этими материалами широкие перспективы практического использования. Как можно судить по имеющейся периодической литературе, этой проблемой занимается большое число исследовательских групп. Разнообразие исследований порождено не только их большой практической значимостью, но и многочисленностью проблем, возникающих при создании наноконпозиционных материалов. В настоящей работе на примере дианового (ароматического) и алифатического полифункционального эпоксидных олигомеров (ЭО), а также их смесей рассмотрен синтез устойчивых наночастиц серебра в жидких эпоксидных системах без использования дополнительно вводимых восстановителей. Предложенный способ синтеза позволяет получать новые наноконпозиты, факт образования которых был подтвержден методами динамического светорассеяния и УФ-видимой спектрофотометрии. Оценены размеры наночастиц и их относительная численная концентрация в системах с различным содержанием алифатического ЭО и прекурсора металла в системе. Рассмотрены временная и температурная стабильность полученных систем, предложен возможный вариант механизма восстановления серебра. В результате отверждения полученных композиций алифатическим олигоамином получены пространственно-сшитые наноконпозиты, определены их температура стеклования, термостабильность, и рассмотрены их структурные особенности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-08-00630).

## ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ НАНОДИСПЕРСИИ И НАНОКОМПОЗИТЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ

Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А.

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва*

E-mail: simonov@mitht.ru

Уникальность полимерных наноматериалов заключается в свойствах наноразмерных частиц и процессах структурообразования на границе раздела фаз и микроуровне фазовой структуры дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала.

На примере эпоксидных олигомеров с разными молекулярными характеристиками – импортный марки DER-330 (США) и отечественной марки ЭД-20 и наночастиц углеродной (МУНТ и Астралены) и оксидной (БС-50, 100 и 120) изучены закономерности формирования на нано- и микроуровне агломератов из наночастиц углеродной и оксидной природы в эпоксидных нанодисперсиях и нанокompозитах в зависимости от их природы, размеров, концентрации и оптимизированы условия получения нанодисперсий с разным уровнем гетерогенности. Показано, что морфология структуры и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~100нм), так и микроуровне (до ~390нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).

Приведены зависимости реологических, реокинетических свойств, усадки и остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров и установлена их связь с параметрами дисперсной структуры нанодисперсий. Установлено аномальное изменение вязкости (наличие минимума) от концентрации и размера агрегатов наночастиц. Показано, что регулируя кинетику процессов структурообразования и агломерации наночастиц, можно сократить время гелеобразования при отверждении ЭО ~ в 2-3 раза, снизить усадку ~ на 20-30%, уровень остаточных напряжений ~ в 4-12 раз и создать высокотехнологичные эпоксинанокompозиты, компаунды, герметики, клеи и связующие для армированных пластиков.

Впервые показано, что минимальная вязкость, усадка и остаточные напряжения при отверждении, а также максимальная прочность, модуль упругости и ударная вязкость достигаются только при формировании в



структуре эпоксидной матрицы агломератов оптимального размера ~150-295 нм и концентрации наночастиц.

Впервые получены результаты о влиянии агломератов из наночастиц (БС-120) и ультрадисперсных частиц (пылевидный кварц марки «А») одной оксидной природы ( $\text{SiO}_2$ ) и размера (~150 нм) на морфологию структуры и физико-механические характеристики эпоксидных полимеров. Показано, что агломераты из наночастиц БС-120 диаметром ~150 нм повышают ударную вязкость эпоксинанокомпозиатов в ~2 раза, а ультрадисперсные частицы (диаметр ~150 нм) эпоксидных полимеров - всего на ~25%, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

Предложены оптимальные структуры и составы эпоксидных нанодисперсий и эпоксинанокомпозиатов с низкой вязкостью (~ на 20-30 %) на основе ЭО марки DER-330 и ЭД-20 с наночастицами углеродной и оксидной природы с пониженными усадками (на ~35%), уровнем остаточных напряжений (~ в 4-12 раз) и повышенными ударной вязкостью (~ в 2 раза), модулем упругости (~ в 2-2.5 раза) и прочностью при сжатии (в ~1,5 раза) для создания компаундов, клеев, герметиков и связующих для получения конструкционных угле- стеклопластиков.

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСИЛИКАТОВ И КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

Скачкова В.К.<sup>1</sup>, Малинина Е.А.<sup>2</sup>, Гоева Л.В.<sup>2</sup>, Грачев А.В.<sup>1</sup>, Авдеева  
В.В.<sup>2</sup>, Шаулов А.Ю.<sup>1</sup>, Берлин А.А.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова  
Российской академии наук, Россия, Москва

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова  
Российской академии наук, Россия, Москва

E-mail: ver.skachkova@yandex.ru

В работе рассмотрена возможность структурной модификации неорганического полимера (полисиликата) наноразмерными борсодержащими кластерами. Показано, что малые добавки кластерных анионов бора  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , распределенные в силикатной матрице, являются прекурсорами для формирования наночастиц, образующихся при взаимодействии полиэдрических анионов с силикатами. Анионы  $[B_nX_n]^{2-}$  ( $X=H, Cl$ ) представляют собой трехмерные борные каркасы способные вступать в межмолекулярные контакты различной природы и силы с силанольными группами силикатов, входящих в состав натриевого жидкого стекла и отличающихся различной степенью поликонденсации. Рассмотрено влияние наночастиц на деформационную устойчивость силикатной матрицы в диапазоне 20-600°C, в зависимости от содержания кластерных анионов и особенностей их электронного строения.

Показана возможность модификации неорганических олигомеров малыми добавками объемных макроциклических модификаторов (2 - 5 мас. %) с целью снижения температуры размягчения за счет разрыхления межмолекулярной упаковки полисиликатов.

Композиции, обогащенные бором (до 50 мас. %) представляют собой высоко теплостойкие пространственно разветвленные сетчатые системы, в состав которых входят наноразмерные супрамолекулярные структуры, образованные при взаимодействии аниона  $[B_nX_n]^{2-}$  с силикатами. Наноккомпозиты данного типа перспективны для разработки материалов, эффективных в области нейтронозащитных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 14.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК НАНОПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ

Фадеева К.С., Яковлев И.Д., Нугманов О.К.,  
Момзяков А.А., Дебердеев Р.Я.  
*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*  
E-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

На сегодняшний день одним из перспективных направлений научного исследования является получение новых, экономически выгодных, экологически безопасных, биоразлагаемых нанонаполнителей для создания полимерных нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими характеристиками. В связи с этим особый интерес, в качестве наполнителя подобного рода представляет наноцеллюлоза (НЦ).

Несмотря на выдающиеся прочностные свойства в сочетании с легкостью: объемная плотность —  $1.62 \text{ г/см}^3$ , модуль упругости — около 150 ГПа [1], прочность на разрыв — до 10 ГПа [2], производство НЦ на сегодняшний день в России отсутствует.

В данной работе была исследована возможность получения НЦ с использованием модифицированной экструзионной установки, обеспечивающей термомеханохимическую активацию (ТМХА) полуфабриката. В качестве исходного продукта было использовано недревесное растительное сырьё, которое является крупномасштабным отходом сельского хозяйства.

Разработанная технология получения НЦ, позволяет исключить использование периодических, ёмкостных, высокотемпературных и энергоёмких варочных аппаратов автоклавного типа и, как следствие, повысить экономическую эффективность производства НЦ.

1. Nishino, T. Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Cellulose Polymorphs / T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.: - 1995. - Vol. 33, №1. - P. 1647 - 1651.
2. Page, D.T. The mechanical properties of single wood pulp fibers. Part VI: Fibril angle and the shape of the stress-strain curve/ D.T. Page, F. El-Hosseiny // J. Pulp Paper Sci.: - 1983. - Vol. 9. - P. 99-100.

*Олигомеры для  
органической электроники*

# ЗВЕЗДООБРАЗНЫЙ ДОНОРНО–АКЦЕПТОРНЫЙ ОЛИГОМЕР С П–ФТОРФЕНИЛДИЦИАНОВИНИЛ–ЭЛЕКТРОННОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Балакирев Д.О.<sup>1</sup>, Лупоносов Ю.Н.<sup>1</sup>, Дмитрияков П.В.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1</sup>,  
Сурин Н.М.<sup>1</sup>, Маннанов А.Л.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

E-mail: Balakirev@ispm.ru

Получение стабильных органических полупроводников на основе упорядоченного объемного гетероперехода является одной из важнейших проблем органических фотовольтаических элементов. Недавно в нашей лаборатории был разработан новый тип органических полупроводников р–типа на основе звездообразных олигомеров, способных самоорганизоваться в упорядоченную колончатую фазу [1–4]. В этой работе был синтезирован новый звездообразный олиготиофен, содержащий п–фторфенилдицианильные электроноакцепторные группы, связанные через битиофеновые π–спейсеры с электронодонорным трифениламиновым ядром. Электрохимические, термические и оптические свойства полученного соединения были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и УФ-видимой. На основе полученного олигомера была изготовлена пробная серия образцов фотоэлементов (N(Ph-2T-DCV-Ph-F)<sub>3</sub>:PCBM70) с упорядоченным гетеропереходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-13-01380).

1. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Ponomarenko S.A. // *Polymer Science. C*, 56(1), 105–135, 2014.
2. Ponomarenko S.A. et al. // *Faraday discussions*, 174, 313–339, 2014.
3. Kozlov O. V. et al. // *Advanced Energy Materials*, 5(7), 1401657, 2015.
4. Luponosov Y. N. et al. // *Organic Electronics*, 32, 157–168, 2016.

## НОВЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ

Боршев О.В., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М., Пономаренко С.А.  
*ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*  
E-mail: borshchev@ispm.ru

Органические люминофоры, многие из которых являются олигомерами, широко применяются в ядерной физике, квантовой электронике, люминесцентной дефектоскопии, промышленности пластмасс, биологии и медицине, аналитической химии и в других областях науки и техники. Для преодоления их недостатков, мы предложили объединить несколько различных органических люминофоров в единую разветвленную молекулу через атомы кремния [1-3]. Полученные люминесцентные олигоарилсиланы проявляли эффект «молекулярной антенны» [4, 5]. Они поглощали свет в широком диапазоне спектра, обладали большим молярным коэффициентом экстинкции и высоким квантовым выходом люминесценции и более коротким временем люминесценции. Уникальное строение новых люминофоров позволяет настраивать спектр люминесценции в широких пределах от 400 до 700 нм.

Показано, что синтезированные люминофоры могут использоваться в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах, фотодетекторах Черенковского излучения [6], органических светоизлучающих диодах, а также в качестве люминесцентных сшивающих агентов для функциональных органосилоксановых полимеров [7] и эффективных сместителей спектров [8, 9].

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-364.2017.3).

1. *S.A. Ponomarenko, et al.* Scientific Reports 2014, 4, 6549.
2. *S.A. Ponomarenko, et al.*, Proc. SPIE, 2015, 9545, 954509.
3. *T.Yu. Starikova, et al.*, J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 4699
4. *Y. N. Luponosov et. al.* Chem. Mater., 2009, 21, 447
5. *Borshchev O.V. et. al.* Org. Photonics Photovolt. 2017, 5, 1–8.
6. *N. Surin, et al.*, NIM A, 2014, 766, 160
7. *M.S. Skorotetcky, et al.*, Silicon, 2015, 7, 191
8. *Y. Jin et al.*, NIM A, 2016, 824, 691-692.
9. *D.Y. Akimov et al.*, NIM A, 2012, 695, 403-406.

## НОВЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Лупоносов Ю.Н.<sup>1</sup>, Солодухин А.Н.<sup>1</sup>, Min J.<sup>2</sup>, Brabec C.J.<sup>2</sup>,  
Пономаренко С.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Institute of Materials for Electronics and Energy Technology, Germany*

<sup>3</sup>*Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: luponosov@ispm.ru

В настоящее время донорно-акцепторные (D-A) органические полупроводники различной молекулярной архитектуры активно исследуются с целью их использования в качестве функциональных материалов в устройствах органической электроники, например, органических солнечных батареях. Основными недостатками подобных соединений являются недостаточно высокая стабильность. В данной работе разработаны основные принципы дизайна и синтетические подходы к получению нового класса донорно-акцепторных олигомеров линейной и звездообразной архитектуры с повышенной стабильностью, содержащих алкил- и фенилдициановинильные группы в качестве электроноакцепторных [1-5]. Для выявления взаимосвязи структурасвойства в подобном типе олигомеров термические, оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства были исследованы в зависимости от разных параметров химической структуры. Сравнение их свойств с олигомерами, имеющими обычные дициановинильные группы, позволило вывить ряд важных преимуществ первых, включая повышенную стабильность, более высокую растворимость и большую фотовольтаическую эффективность в органических солнечных батареях.

Синтез и исследование звездообразных олигомеров выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-01380).

1. *Ponomarenko S.A., et al. // Faraday Discuss. 2014, V. 174. P. 313.*
2. *Лупоносов Ю.Н., и др. // Высокомолекулярные соединения. С. 2014. Т. 56. № 1. С. 111.*
3. *Luponosov Y.N., et al. // Org. Electron. 2016. V. 32. P. 157.*
4. *Luponosov Y.N., et al. // J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 7061.*
5. *Luponosov Y.N., et al. // Dyes and Pigments, 2015, 122, 213*

## НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ БИТИОФЕНСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ

Скоротецкий М.С.<sup>1</sup>, Клеймюк Е.А.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>1</sup>,  
Сурин Н.М.<sup>1</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: Skoroteckiy@ispm.ru

Люминесцирующие органические и полимерные материалы в последнее время привлекают большое внимание исследователей в связи с бурным развитием органической электроники и фотоники, позволяющих создавать новые оптоэлектронные устройства, такие как органические светоизлучающие диоды, сенсоры, сместители спектра, детекторы ионизирующих излучений, оптические переключатели, и в перспективе – квантовые компьютеры.

В данной работе синтезированы и изучены новые битиофенсилановые дендримеры первой генерации, состоящие из двух типов органических люминофоров: донора и акцептора, ковалентно-связанных между собой через атомы кремния. Донор представляет собой люминофор с большей шириной запрещенной зоны по сравнению с акцептором. Такие соединения интересны с точки зрения изучения возможностей безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения внутри одной молекулы от донора к акцептору [1,2], более эффективного по сравнению с многокомпонентной смесью молекул донора и акцептора. Они могут найти применение в различных оптоэлектронных устройствах квантовой электроники, медицинской диагностики, сцинтилляционных детекторов и других областях науки и техники [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-01118).

1. *Starikova T.Y., Surin N.M., Borshchev O.V. et. al. // J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 4699-4708.*
2. *Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V. et. al. // Scientific Reports, 2014, 5, 6549.*
3. *Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Skorotetckiy M.S., Muzafarov A.M. // Proceedings of SPIE, 2015, 9545, 954509-1.*



## ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ С 3-ЭТИЛРОДАНИНОВЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Солодухин А.Н.<sup>1</sup>, Лупоносов Ю.Н.<sup>1</sup>, Маннанов А.Л.<sup>2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1</sup>,  
Парашук Д.Ю.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
E-mail: solodukhin@ispm.ru

Донорно-акцепторные олигомеры на основе электронодонорного трифениламина и электроноакцепторных дициановинильных групп активно исследуются как перспективные полупроводниковые материалы для органической фотовольтаики [1, 2]. В данной работе впервые были синтезированы звездообразные олигомеры с трифениламиновым или *трис*(2-метоксифенил)аминовым донорным центром, соединенным сопряженными битиофеновыми звеньями с 3-этилроданиновыми акцепторными группами [3]. Для этого в качестве ключевой была использована реакция конденсации Кнёвенагеля между звездообразным альдегидным прекурсором и 3-этилроданином при нагревании микроволновым излучением. Физико-химические свойства полученных олигомеров изучены в сравнении с их полными структурными аналогами, имеющими дициановинильные электроноакцепторные группы. Исследование растворимости, электрохимических, полупроводниковых, термических и оптических свойств синтезированных олигомеров показало перспективность их использования в качестве донорного полупроводника в органических фотоэлементах с объемным гетеропереходом. Полученные результаты позволили разработать методологию молекулярного дизайна функциональных олигомеров звездообразного строения для следующей генерации высокоэффективной органической фотовольтаики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-01380).

1. *Ponomarenko S.A., et. al. // Faraday Discuss. 2014. V. 174. P. 313.*
2. *Лупоносов Ю.Н., и др. // Высокомолекулярные соединения. С. 2014. Т. 56. № 1. С. 111.*
3. *Luponosov Y.N., et. al. // Org. Electron. 2016. V. 32. P. 157.*

## ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТОРНОГО СЛОЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВТВТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ

Труль А.А.<sup>1,2</sup>, Сизов А.С.<sup>1,2</sup>, Чекусова В.П.<sup>2</sup>, Полинская М.С.<sup>1,2</sup>,  
Киселев А.Н.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>1</sup>, Васильев А.А.<sup>2</sup>, Агина Е.В.<sup>1,2</sup>,  
Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт Синтетических Полимерных Материалов РАН  
им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО Технологии Печатной Электроники, Москва, Россия  
E-mail: trul@ispm.ru*

Целью данной работы заключалась в получении тонкопленочных органических полевых транзисторов (ОПТ) на основе новых органических полупроводников с/без рецепторного слоя над полупроводниковым слоем и исследовании влияния рецепторного слоя на электрические характеристики ОПТ в атмосфере с различным содержанием аммиака и паров воды. Для этого синтезировали силоксановые димеры несимметричных диалкилпроизводных бензотиено[3,2-*b*][1]бифтиофена (**ВТВТ**) с алифатическими спейсерами различной длины. Выбор полупроводникового ядра **ВТВТ** обусловлен высокими электрическими характеристиками [1] и высокой стабильностью [2] его диалкильных производных. В качестве материала для рецепторных слоев использовали порфирины металлов, способные адсорбировать молекулы газов из окружающей атмосферы, что может приводить к сильным изменениям электрических характеристик ОПТ [3].

Все изученные производные **ВТВТ** проявляли типичные для полупроводников *p*-типа электрические свойства, с подвижностями носителей заряда, пороговыми напряжениями и отношением токов включения/выключения в диапазоне  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  см<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>c<sup>-1</sup>, -5 ... +5В и  $10^3$ - $10^5$ , соответственно. Добавление рецепторного слоя не изменяет характеристик ОПТ, при этом состав атмосферы (влажность и присутствие следовых количеств аммиака) существенно влияет на их электрические свойства. Детально исследованы зависимости различных параметров от концентрации аммиака и влажности, показана возможность создания сенсорного устройства на основе ОПТ с высокой чувствительностью к аммиаку (< 5 ppm), высокой селективностью по отношению к воде (>  $10^3$ ) и быстрым откликом (< 60 с).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (17-03-00222).

1. H. Minemawari, T. Yamada, et al. *Nature* 2011, **475**, 364-7.
2. H. Ebata, T. Izawa, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 15732-15733.
3. A.M. Andringa, M.J. Spijkman, et.al. *Org. Electronics* 2010, **11**, 895-898.

## МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Чекусова В.П.<sup>1</sup>, Труль А.А.<sup>1</sup>, Киселёв А.Н.<sup>2</sup>, Агина Е.В.<sup>1</sup>,  
Пономаренко С.А.<sup>1,3</sup>, Белецкая И.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, Москва, Профсоюзная, 70*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Россия, Москва, Ленинские горы, д.1., стр.3.*

E-mail: agina@printeltech.com

Металлопорфирины и их производные являются перспективными функциональными материалами для различных устройств органической электроники: органических полевых транзисторов (ОПТ), органических светоизлучающих диодов и органических фотоэлементов [1]. В работе модифицированные ранее с помощью катализируемой палладием С-Н-активации порфирины были использованы в качестве основы для полупроводникового слоя ОПТ. Методами Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и вращающейся подложки изготовлены монослойные и блочные плёнки различных металлопорфиринов. Обнаружено, что толщина блочных пленок составляет как минимум 15 нм, тогда как толщина монослойной пленки равна приблизительно 2 нм, что хорошо коррелирует с линейными размерами молекулы, вертикально расположенной относительно подложки, как это можно ожидать для ЛШ монослоя.

На основе указанных пленок изготовлены ОПТ на кремниевой подложке, показано, что полупроводниковые свойства проявляют только блочные плёнки металлопорфиринов. Вольт-амперные характеристики ОПТ имеют вид типичный для полупроводников р-типа с подвижностью носителей заряда в насыщенном режиме  $1\text{E}^{-6}\text{ см}^2/\text{Вс}$  и пороговым напряжением -5В. Установлено влияние пост-обработки полупроводникового слоя на его морфологию и электрические свойства: для всех плёнок при отжиге происходит рекристаллизация с формированием поликристаллической неупорядоченной структуры, подвижность носителей заряда ухудшается, а пороговое напряжение смещается в отрицательную область из-за потерь на границах неупорядоченных монокристаллитов в поликристаллической пленке. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (17-03-00222\_а).  
1. O.I. Koifman and T.A. Ageeva, Polymer Science, Ser.C, 2014, 56, 84.

*Материалы на основе  
олигомеров и их применение.  
Структура и свойства  
полимерных материалов*

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНОДОБАВОК

Абдрахманова Л.А., Майсурадзе Н.В., Хозин В.Г.  
*Казанский государственный архитектурно-строительный  
университет, Казань, Россия*  
E-mail: la@kgasu.ru

Рассмотрена модификация нанодобавками полимеров на основе эпоксидных олигомеров, являющихся технологической основой для создания широкого круга композиционных материалов и изделий конструкционного назначения. В качестве базовых рецептур приняты эпоксидные композиции, содержащие отвердитель полиэтиленполиамином (ПЭПА) в количестве 15 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидной смолы ЭД-20. Отверждение осуществлено по ступенчатому режиму: 24 часа при 25°C, 6 часов при 80°C.

В качестве наномодификаторов использованы однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) компании ООО «OCSiAl» (г. Новосибирск). В силу высокой энергетической активности углеродные нанотрубки склонны к образованию агрегатов, что осложняет их равномерное распределение в эпоксидном олигомере, особенно при малых количествах. В связи с чем, в состав эпоксидной композиции ОУНТ вводились в виде 0.1%-ной дисперсии в дибутилфталате. Второй вид наномодификатора – глауконитовый песок с размером частиц 70 нм. В отличие от ОУНТ ультрадисперсный глауконитовый песок не склонен к агрегатированию, что подтверждается отсутствием влияния ультразвуковой обработки на распределение частиц по размерам и величину среднего размера частиц.

Введение ОУНТ в количестве от 0.005 до 0.01% в эпоксидную композицию привело к увеличению вязкости реакционной смеси и снижению степени конверсии, при этом на 20% возросла микротвердость образцов. ОУНТ позволили снизить дефектность структуры полимера.

Ультрадисперсные частицы глауконитового песка в зависимости от концентрации в эпоксидном олигомере оказывают разное влияние на процесс отверждения (скорость, тепловые эффекты и степень конверсии), а также на микроструктуру отвержденного наполненного полимера. На структуру и свойства нанокompозита оказывает влияние также порядок совмещения компонентов (предварительное совмещение наночастиц с эпоксидным олигомером или аминным отвердителем).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ОЛИГО)АЛКИЛАТНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Алиева Р.В.<sup>1</sup>, Бекташи Н.Р.<sup>1</sup>, Мамедова Е.М.<sup>1</sup>, Багирова Ш.Р.<sup>1</sup>,  
Назаров И.Г.<sup>2</sup>, Исмаилова А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт Нефтехимических Процессов имени академика  
Ю.Г.Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан,*

<sup>2</sup>*Бакинский филиал Московского Государственного Университета  
имени М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан,  
E-mail: alreyhan@yahoo.com*

В последние годы ионные жидкости (ИЖ) изучаются как экологически приемлемые растворители, катализаторы и среды для различных нефтехимических процессов.

В данной работе приведены результаты исследований в области ионно-жидкостного алкилирования бензола, толуола, ксилола и различных нефтяных фракций гексеном-1, октенем-1, деценом-1 и додеценом-1. ИЖ получены на основе различных амингидрохлоридов и  $AlCl_3$ . Полученные (олиго)алкилированные продукты (ОАП) были идентифицированы различными методами анализов, в том числе ИК-, ЯМР-спектроскопией, ДТА и ДСК.

Молекулярные массы (ММ) и параметры молекулярно-массового распределения (ММР) синтезированных ОАП были определены методом эксклюзионной жидкостной хроматографией (ЭЖХ) на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы Kovo (Чехия) с рефрактометрическим и УФ-спектрофотометрическим ( $\lambda=254\text{nm}$ ) детекторами. Элюент-ДМФА, скорость потока 0.3 мл/мин.  $T = 20-25$  Со. Калибровочную зависимость  $lgM$  от  $VR$  в диапазоне  $M=(1.5-100)\times 10^2$ , описывающиеся уравнением  $VR=C_1-C_2lgM$ , где  $C_1=24.4$ ,  $C_2=4$ , получали с использованием ПЭГ стандартов. Среднечисленную функциональность  $\bar{fn}$  по ароматическим группам вычисляли по формуле  $\bar{fn}=M_n/M_w$  где  $M_n$  – суммарная ММ олигомеров. На основе полученных результатов было установлено, что синтезированные ОАП имеют показатели:  $M_w=464-670$ ,  $M_n=358-554$ ,  $M_w/M_n=1.2-1.27$ .

Результаты показывают, что продукты олигоалкилирования по характеру ММР одинаковы и характеризуются низкими значениями степени полидисперсности (1.2-1.3). Установлено, что в случаях алкилировании о-ксилола в каталитической системе  $AlCl_3$  гексенем-1 и октенем-1 образуются тримеры. Сравнительно активной, как и следовало ожидать, оказалась ионная жидкость, переход на которую приводит к образованию в основном тетрамеров.

## НАПОЛНЕНИЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ АКТИВИРОВАННЫМИ КАОЛИНАМИ

Амельченко М.О., Строганов В.Ф.

*Казанский государственный архитектурно-строительный  
университет, Казань, Республика Татарстан, Россия*

E-mail: svf08@mail.ru

Известно, что наполнение полимерной матрицы играют важную роль при получении полимерных защитных покрытий (ЗПк) с заданным уровнем свойств. Наиболее высокие требования предъявляются к покрытиям, эксплуатируемым в атмосферных условиях, среди которых большую популярность приобрели ЗПк на основе стирол-акриловых сополимеров. Одним из распространенных способов повышения защитных характеристик полимерных покрытий является активация наполнителей. Известно, что одним из широко применяемых в полимерной промышленности наполнителей является каолин. В этой связи рассмотрено влияния каолина активированного различными методами (ультразвуковая и кислотная обработка, термическая активация) на основные технологические и эксплуатационные характеристики водно-дисперсионных стирол-акриловых лакокрасочных покрытий.

Установлено, что введение активированных каолинов (АК) способствует увеличению таких показателей, как: укрывистость, смываемость, водо- и влагопоглощение, а также адгезионная прочность к металлической и бетонной поверхностям. Кроме того, установлено влияние структуры АК на свойства защитных полимерных покрытий. Наполнение каолинами кристаллической структуры способствует аддитивному увеличению характеристик лакокрасочных покрытий, а совместное применение активированных наполнителей кристаллической и аморфной структур обуславливает проявление синергетического эффекта. Сочетание в рецептуре трех видов исследованных активированных наполнителей усиливает синергетический эффект.

Таким образом, показано, что наполнение активированным наполнителем способствует проявлению аддитивного и синергетического эффектов, что позволяет не только получать покрытия с повышенными характеристиками, но открывает возможности регулирования уровня свойств ЗПк.

Работа выполнена при поддержке госзадания Минобрнауки проект № 1661.

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Эркаев А.М.  
*Ташкентский научно-исследовательский институт химической  
технологии, Ташкент, Узбекистан*  
E-mail: hasan74@mail.ru

Несмотря на то, что на сегодняшний день разработано большое количество ингибиторов коррозии, но разработка новых эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали является актуальной задачей.

В настоящей работе изучены олигомерный ингибитор коррозии следующего соединения: олигомерный ингибитор коррозии синтезированного на основе эпихлоргидрина с аддуктом мочевины (ИКС-АЭХГ-1). В качестве коррозионно-агрессивной испытываемой среды использована вода, минерализация от 5 до 200 г/л NaCl. Кислотность водной фазы изменялась в пределах значений pH от 3 до 6. При этом система насыщалась сероводородом до концентрации в водной фазе  $2.50 \pm 0.50$  г/л. Кислород из коррозионной среды не удалялся. Температура среды в экспериментах составляла  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . Продолжительность каждого эксперимента составляла 24 часов. Оценку эффективности защитного действия ингибирующих составов от общей коррозии осуществляли гравиметрическим и поляризационными методами.

Защитный эффект ИКС-АЭХГ-1 олигомерного ингибитора в слабокислых средах без добавок сероводорода и углекислого газа увеличивается при повышении концентрации ингибитора 93-96% при pH от 3.0 до 6.0.

Введение  $\text{CO}_2$  в растворы снижает скорость коррозии стали при pH = 3.0 и повышает при pH, равном 4.0 и 6.0. Собственное ингибирующее действие  $\text{CO}_2$ , видимо, обуславливает более низкий защитный эффект ИКС-АЭХГ-1 в растворах с pH = 3.0, чем при pH, равном 4.0 и 6.0. В менее кислых средах величина  $Z$  выше в присутствии  $\text{CO}_2$ . Увеличение давления  $\text{CO}_2$  в наших случаях способствует понижению защитного действия ингибитора, но с увеличением концентрации олигомерного ингибитора повышается защитный эффект.

Таким образом, защитный эффект увеличивается при повышении концентрации ингибитора 93-96% при pH от 3.0 до 6.0.



## УЛЬТРАГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Бендерский В.А., Ким И.П., Костин А.Ю.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: bender@icp.ac.ru

Сверхкритическая сушка удаляет растворитель из состава коллоидных частиц с сохранением надмолекулярной структуры. Методом замещения растворителя сверхкритическим  $\text{CO}_2$  с его последующим быстрым испарением получены аэрогели, состоящие из слабо связанных частиц диаметром 1-3 мкм, который в 2-3 раза больше, чем коллоидных частиц в жидком растворе. Строение каркаса характеризует коэффициент шероховатости 1.6-1.8, что приводит к образованию ультрагидрофобных покрытий с контактными углами  $> 160^\circ$ . Поверхностная энергия олигомеров, найденная измерением контактных углов на границе слоев олигомеров с каплями жидких н-алканов и н-перфторалканов, уменьшаются с ростом длины цепи от 16 до 11 эрг/см<sup>2</sup> и являются наиболее низкими среди известных полимеров (фторопласт -18.5 эрг/см<sup>2</sup>). Низкая поверхностная энергия обусловлена плотной упаковкой атомов фтора при параллельной ориентации длинных фторалкильных цепей. С увеличением равновесных контактных углов ультрагидрофобное состояние возникает на более гладких поверхностях, что позволяет его создать из более прочных материалов с менее развитой поверхностью. Найдено вириальное разложение свободной энергии олигомеров, присоединенных к силиконовому каркасу, химически связанному с защищаемой поверхностью. Плотная упаковка фторалкильных цепей, ориентированных перпендикулярно поверхности, образуется при критических значениях длины цепи ( $n > 10$ ) и плотности поверхностных групп  $> 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Движение линии контакта трех фаз представлено последовательностью термически активированных переходов в теории переходного состояния. Постоянная скорость смещения соответствует гидродинамическому пределу сильного трения. Переходы между состояниями Венцеля (полное заполнение жидкостью рельефа) и Касси-Бакстера (образование воздушных прослоек в соседних минимумах) рассматриваются как причина гистерезиса контактных углов и ультрагидрофобности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН ПФИ 1.8П.

## ГИДРОФОБНЫЕ ФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Бендерский В.А., Ким И.П., Черняк А.В., Мартыненко В.М.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: bender@icp.ac.ru

При радикальной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне, окиси пропилена, ТГФ, алкил- и алкоксисиланах образуются олигомеры  $R(C_2F_4)_nH$ , где R - радикал отрыва H от молекул растворителя. Структура R определена по спектрам МС и ЯМР, а ММР - по спектрам анионов и кривым ДТГ и ГПХ (при  $n < 6$ ). С ростом начальной концентрации ТФЭ ( $C_0$ ) от 0.1 до 2 М/л средняя длина цепи растет от 3-4 до 10-20, а ММР становится двухмодовым, в котором уменьшается доля олигомеров с  $n < 6$ . Рост средних значений  $n$  и изменение формы ММР обусловлены переходом от гомогенного к коллоидному раствору и затем гелю. В состав коллоидных частиц входят олигомеры в форме жестких стержней длиной 3-5 нм и молекулы растворителя, число которых в расчете на фрагмент  $C_2F_4$  уменьшается и в геле равно 4-7. Отношение констант роста и передачи цепи уменьшается в 3-6 раз в фазовых переходах.

В растворах алкоксисиланов рост цепи сопровождается гидролизом и образованием фрагментов  $-Si-O-Si-$ , связывающих олигомеры. Замена исходных растворителей, также образующих силиконовый каркас, позволяет регулировать число присоединенных к нему фторалкильных цепей. Изменение спектра  $^{29}Si$  определяет относительные концентрации атомов Si с одной, двумя и тремя связями Si-O-Si и позволяет разделить рост линейных и разветвленных цепей и их агрегатов. Рост коротких цепей обусловлен присоединением мономеров, длинные цепи образуются при рекомбинации олигомеров. Методом атомно-силовой микроскопии исследовано изменение морфологии при сушке растворов, в которых микронные частицы плотной фазы образуют пористый каркас. Капиллярное давление, которое в нано-размерных порах одного порядка с энергией сольватации, приводит к деформации каркаса, коллапсу пор и образованию ламеллярных и дендритных структур в масштабе 50-100 нм. Образование блоков из параллельно ориентированных волокон, характерных для фторопласта, увеличивает шероховатость поверхности и ее гидрофобность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН ПФИ 1.8П.

## ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Богданова В.В., Кобец О.И.

*Учреждение Белорусского Государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
Минск, Беларусь, E-mail: Bogdanova@bsu.by*

Одной из востребованных областей применения термовспенивающихся полимерных композиционных материалов (ТПКМ) является использование их в устройствах для создания теплоизолирующих барьеров, отсекающих распространение пламенного горения по полимерным конструкционным элементам зданий и сооружений.

Для разработки эффективного и недорогого ТПКМ с заданными свойствами использовали полимерное связующее, наполнитель, пенообразующий, карбонизирующий агенты. Основой полимерного связующего служили полиолефины (низкомолекулярный полиэтилен, сэвилен, этилен-пропиленовый сополимер, атактический полипропилен), хлорпарафин, полиизобутиленовый каучук, наполнителями – слоистые алюмо- и/или магниевые, кальцийсиликатные минералы. Вспенивающие и карбонизирующие агенты выбирали из карбонат-, азотфосфорсодержащих неорганических соединений, использовали также пентаэритрит, соединения титана, хрома, терморасширяющийся графит (ТРГ). Исследованием вспенивающей способности ТПКМ выявлено, что после прогрева в интервале температур 20-500 °С с ростом содержания ТРГ в образцах от 2.5 до 42 % происходит увеличение в 2-60 раз кратности вспенивания в объеме. Одновременно для прогретых ТПКМ установлены зависимости физико-механических характеристик карбонизованного каркаса от содержания ТРГ: отмечено уменьшение до 20 раз плотности и увеличение почти на 40 % степени деформации под нагрузкой. Установлено, что для наиболее эффективных ТПКМ наилучшее сочетание эластичных свойств исходных композитов, кратности вспенивания и физико-механических показателей прогретых образцов достигается при 40 %-ном содержании полимерного связующего и 10-12% ТРГ. Лабораторными испытаниями теплозащитных свойств в условиях, приближенных к реальному пожару, для разрабатываемого ТПКМ по сравнению с зарубежным установлены в 1.5 раза лучшие показатели по времени достижения предела огнестойкости защищаемой полимерной конструкции.

## ИЗУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕТАКРИЛАТА

Борисов С.В., Ваниев М.А., Кочнов А.Б., Новаков И.А.  
*Волгоградский государственный технический университет,*  
*Волгоград, Россия*  
E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Изучены гомофазные олигомер-полимерные растворы варьируемого состава на основе поливинилбутираля, фосфорхлорсодержащего диметакрилового олигомера – ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната и сомономер-разбавителя 2-гидроксипропилметакрилата. Радикальная термо- и фотополимеризация указанных композиций позволяет получать оптически прозрачные материалы с пониженной горючестью и повышенной адгезией к силикатному стеклу.

Установлено, что кратковременное воздействие микроволнового излучения частотой 2.45 ГГц и мощностью 800 Вт на олигомер-полимерную смесь позволяет сократить время растворения полимера с 36 часов до 30 секунд, не вызывая преждевременной полимеризации, деструкции и/или иных химических превращений. При этом определено, что динамическая вязкость таких растворов, измеренная непосредственно после их приготовления, на 10 – 15% ниже вязкости растворов, получаемых обычным смешением. Величины предела прочности при растяжении и разрушающей нагрузки при статическом изгибе полимерных материалов, полученных на основе олигомер-полимерных растворов после микроволнового воздействия, имеют тенденцию к росту до 52 и 9% соответственно.

Выявленные особенности свидетельствуют в пользу целесообразности применения микроволнового излучения для повышения технологичности процесса приготовления изученных олигомер-полимерных композиций и улучшения характеристик полимерных материалов на их основе.

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № НК 15-03-00437.

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО  
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНИМИДАЗОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО  
ЩЕЛОЧНЫЕ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Бузин М.И.<sup>1</sup>, Васильев В.Г.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Г.<sup>1</sup>, Беломоина Н.М.<sup>1</sup>,  
Булычева Е.Г.<sup>1</sup>, Матвиенко О.В.<sup>1</sup>, Яблоков М.Ю.<sup>2</sup>, Красовский В.Г.<sup>3</sup>,  
Папков В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН*

<sup>3</sup>*ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН*

E-mail: buzin@ineos.ac.ru

Полимеры, содержащие сульфогруппы, традиционно используются для получения иономеров - класса полимеров, специфическая молекулярная структура которых проявляется в сочетании в них свойств органических макромолекул и полиэлектролитов. Такие иономеры получают частичной нейтрализацией сульфогрупп ионами металлов, приводящей к образованию ионных пар, электростатическое взаимодействие которых, в свою очередь, ведет к возникновению мультиплетов, являющихся физическими узлами пространственной сетки. В этом аспекте сульфированные полинафтоиленбензимидазолы (СПНБИ), образующиеся в результате полимераналогичного превращения полинафтоиленбензимидазолов при сульфировании их смесью серной кислоты с олеума, можно рассматривать как потенциальные эффективные термостойкие полимерные иономеры.

В данной работе получены соли на основе полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ), содержащие атомы К, Са и Zn. Показана принципиальная возможность получения покрытий методом электронно-лучевого диспергирования [1] ПНБИ, СПНБИ и СПНБИ, содержащих ионы щелочного, щелочноземельного и переходного металла – полимеров, переработка и формирование покрытий из которых обычными способами невозможна вследствие их растворимости в нетехнологичных растворителях (ПНБИ) или нерастворимости в органических растворителях (металло-производные СПНБИ). Полученные покрытия потенциально могут использоваться для изготовления селективных потенциометрических сенсоров.

1. Егоров А.И., Казаченко В.П., Рогачев А.В., Яблоков М.Ю. *Журн. физ. Химии*, 2002, 76, 2085.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00624.

## ВЯЗКОУПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ ЭД-20 И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Гаджиев Р.Б., Тужиков О.О.  
*Волгоградский государственный технический университет,*  
*Волгоград, Россия*  
E-mail: byravov@ya.ru

Одним из направлений в модификации эпоксидных смол является введение в композицию термопластичных полимеров. В отличие от олигомерных и каучуковых добавок термопласты позволяют повысить ударные характеристики эпоксидных композиционных материалов без значительного уменьшения их теплостойкости. Одним из недостатков, ограничивающих применение термопластичных полимеров, является высокая температура совмещения и последующая стабилизация полимер-олигомерных систем.

Объектом наших исследований были олигомер-полимерные растворы, полученные на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и хлорсодержащих полимеров различного состава. Стабилизацию полученных композиций обеспечивали высокоэнергетическим воздействием, что обеспечивало их длительную стабильность без видимых фазовых разделений и возможность отверждения при относительно низких температурах.

Влияние типа и количества растворенного полимера на свойства получаемых полимерных композитов оценивали методом динамического механического анализа, а так же по сопротивлению ударным нагрузкам.

Определена зависимость изменения температуры стеклования полученного композита от количества введенного полимера. Показано, что при использовании некоторых полимеров, значительно повышается хрупкость композиций.

## СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Вахонина Т.А.<sup>1,2</sup>, Кадырова А.А.<sup>1,2</sup>, Сарваров Т.М.<sup>1,2</sup>, Смирнов М.А.<sup>1</sup>,  
Иванова Н.В.<sup>1</sup>, Балакина М.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, Казань, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*

E-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru

С целью создания новых полимерных материалов с электрооптическими (ЭО) свойствами синтезированы сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты с мульти-хромофорными фрагментами в боковой цепи. Использование метакриловых сополимеров в качестве полимерной матрицы позволяет получить материалы, характеризующиеся высокой ЭО активностью, быстрым временем отклика, низкими оптическими потерями, широкой полосой пропускания. Синтез метакриловых сополимеров ММА-со-МАК с различным содержанием МАК (от 5 мол.% до 40 мол.%) позволил получить полимеры с разной концентрацией реакционноспособных карбоксильных групп, по которым вводились хромофор-несущие фрагменты дендритного типа. Использование таких фрагментов позволяет пространственно разделить хромофоры, являющиеся источниками ЭО активности на молекулярном уровне, и минимизировать нежелательные диполь-дипольные взаимодействия между ними, приводящие к понижению ЭО активности полимерного материала. Исследовано влияние концентрации хромофор-содержащих фрагментов на физические (тепло- и термостойкость) и ЭО свойства материала.

Важной характеристикой таких материалов является не только величина НЛО отклика, но и его релаксационная стабильность. Методом термостимулированной деполяризации была исследована локальная подвижность полимерных электретов, полученных на основе метакриловых сополимеров с мульти-хромофорными фрагментами в боковой цепи. В предположении о наличии 2-х или 3-х механизмов релаксации были описаны экспериментальные кривые токов ТСД названных олигомеров и определены энергии активации и времена релаксации для исследуемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.

## ВОДО- И ОРГАНОРАЗБАВЛЯЕМЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Власова Н.П.<sup>1,2</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет,

<sup>2</sup>ЗАО "НПК ЯрЛИ", пр-т Октября, 87,

Ярославль, Россия

E-mail: lab60\_3@yarli.ru

Насыщенные полиэфиры в качестве полимерных связующих широко используются в технологии лакокрасочных материалов для получения атмосферостойких покрытий. Твердые адгезированные пленки на поверхности субстрата формируются в результате взаимодействия со сшивающими агентами. Варьирование видом сшивающего агента позволяет получать лакокрасочные покрытия с необходимым набором физико-механических и эксплуатационных свойств [1].

Постоянно возрастающие экологические требования к материалам для защитно-декоративных полимерных покрытий, прежде всего к снижению в их составе летучих органических соединений, вызывает необходимость разработки композиций с полной или частичной заменой органических растворителей на воду.

Были проведены сравнительные исследования процессов формирования полимерных покрытий на основе органорастворимого и водоразбавляемого полиэфиров с использованием в качестве олигомерных сшивающих агентов гексаметоксиметилмеламин, бензогуанаминового и гликольурилформальдегидного олигомеров. Изучалось также влияние на процесс формирования адгезированного полимерного слоя кислотных катализаторов - п-толуолсульфоновой и динонилнафталинсульфоновой кислот.

Рассмотрены особенности отверждения и формирования полимерных покрытий с использованием водоразбавляемых композиций, в частности побочные процессы самоконденсации сшивающих олигомеров [2].

1. Н.П. Власова, А.В. Костицын, Е.А. Индейкин // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 7 (164) / ВолгГТУ. - Волгоград, 2015.- (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). С. 88-91.

2. E. Moskalenko, N. Vlasova, A. Kostitsyn, E. Indeikin // Conference Papers. Advances in Coatings Technology. Sosnowiec, Polish, 2016, p. 819 – 825.



# ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТВИИ СМЕСИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Воронцова А.С., Курбатов В.Г.

*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*

E-mail: kurbatovvg@ystu.ru

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к разработке новых материалов на основе электропроводящих полимеров. Однако известно, что стабилизация дисперсий полианилина (ПАНи) является сложной задачей [1-3]. Одним из вариантов получения устойчивых водных дисперсий ПАНи является использование смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В качестве стабилизаторов для синтеза дисперсий ПАНи использовали оксиэтилированный алкилфенол (ОП-7), натрий алкилбензолсульфонат (сульфонол) и октадециловый эфир полиэтиленгликоля (ОС-20), гидроксиэтилцеллюлозу, поливиниловый спирт, сополимер метакриловой кислоты и оксиэтилированного глицидилметакрилата (ППАВ), полиакриловую кислоту и их смеси.

При использовании в качестве допирующего агента серной кислоты, наименьший размер частиц и наиболее узкое распределение наблюдается при использовании в качестве стабилизатора смеси неионогенных ПАВ с ППАВ. Наименьшей скоростью седиментации частиц обладают дисперсии, полученные в присутствии гидроксиэтилцеллюлозы. Следует отметить, что даже несмотря на бимодальность распределения частиц дисперсий, полученных в присутствии гидроксиэтилцеллюлозы скорость седиментации невысока, что обусловлено высокой вязкостью.

Показано, что при увеличении рН водных дисперсий кривые распределения частиц по размерам дисперсий ПАНи, сужаются и становятся унимодальными, что должно повышать их агрегативную устойчивость.

1. Zhang H., Zhao Q., Zhou S., Liu N., Wang X., Li J., F.Wang // J. Power Sources, 2011. Vol. 196. P. 10484.
2. Kingshuk D., Piyush K., Suparna D., Patit K.P.// Colloids Surf., A, 2013, Vol. 436. P. 830.
3. Kurbatov V.G., Zakharova N.A., Kochkina N.V., Indeikin E.A. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89. No. 2. P. 200

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Габдрахманов И.А.<sup>1</sup>, Фатихова Р.Р.<sup>2</sup>, Мочалова Е.Н.<sup>1</sup>, Лунев И.В.<sup>2</sup>,  
Галиханов М.Ф.<sup>1</sup>, Дебердеев Р.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия,

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия,  
E-mail: ildargabi8@gmail.com

Для изучения структуры и свойств различных материалов, в том числе и полимерных, применяется метод диэлектрической спектроскопии [1,2]. Методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц с помощью диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS Concept-80 были изучены эпоксиаминные полимерные материалы, не подвергавшиеся электретированию, а также термоэлектреты на их основе. Термоэлектреты получали одновременным отверждением и поляризацией олигомера DER-331 (Dow Chemical) и отвердителя низкотемпературного отверждения диэтилентриамина (ДЭТА), при различных: соотношениях олигомер-отвердитель, температурах, напряжении и продолжительности отверждения [3].

Проведенные исследования показали, что значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) эпоксидного материала изменяются при переводе его в электретное состояние. Увеличение значений  $\epsilon$  при электретировании полимера свидетельствует об ориентации дипольных группировок макромолекул. По данным расчета энергии активации процесса диэлектрической релаксации изучаемых образцов сделан вывод о том, что электретное состояние полимерной матрицы, формирующейся в процессе отверждения и фиксирующейся трехмерной сеткой химических связей, является свободным состоянием эпоксиаминных макромолекул.

1. Галиханов М.Ф., Гусев Ю.А., Лунев И.В. и др. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т.18. №3. С.40-43.

2. Мочалова Е. Н., Лунев И. В., Галиханов М. Ф. и др. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49. №1. С.91-97.

3. Mochalova E.N. et al. Polymer Science, Series D. 2016. Vol.9. No.4. P.396-401.

## РЕАКТИВНЫЕ ТЕРМОПЛАВКИЕ ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Галимзянова Р.Ю., Имамутдинов И.В., Лисаневич М.С.,  
Муртазина Л.И., Хакимуллин Ю.Н.  
*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, г. Казань, Россия*  
E-mail: galimzyanovar@gmail.com

Реактивные термоплавкие клеи-герметики на основе эластомеров в настоящее время нашли широкое применение в строительстве и машиностроении. Такие составы должны иметь высокую первоначальную адгезию для того, чтобы избежать использования специальных средств для временного крепления и высокой адгезионной прочностью в процессе эксплуатации. Причем прочность адгезионного соединения должна быть стабильной в широком диапазоне температур (например, от -30 до 40°C) [1]. Последнее требование и отличает реактивные термоплавкие герметики от обыкновенных термоплавких герметиков, которые обладают хладотекучестью, а с повышением температуры существенно теряют когезионную прочность.

Реактивные термоплавкие герметики наряду с термопластами содержат эластомеры и реакционноспособные олигомеры (РСО). В качестве эластомера, как правило, используют бутилкаучук (БК) или этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ), в качестве термопласта – полиэтилен или сополимер этилена и винилацетата, а в качестве РСО – уретановые форполимеры с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами [1].

Изучались процессы отверждения в среде СКЭПТ и БК уретановых форполимеров с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами с различной природой основной цепи, а также полисульфидных и силоксановых олигомеров, структура образующейся в процессе их отверждения трехмерной сетки и свойства полученных герметиков.

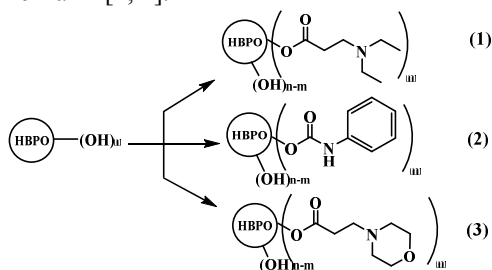
Установлено по данным золь-гель анализа, плотности цепей сетки отвержденного в среде эластомера герметика и комплексу свойств что оптимальная структура образуется при содержании РСО 40-60 мас.ч. на 100 мас.ч. эластомера. С наиболее высоким уровнем свойств реактивные термоплавкие герметики получают при использовании уретановых форполимеров на основе олигооксипропиленгликолей с силантерминированными группами.

1. Edward M. Petrie. Handbook of Adhesives and Sealants. 2002. 291.

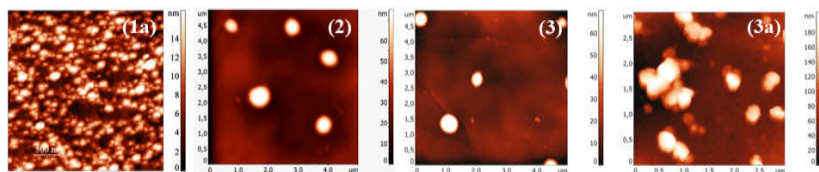
# МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ N-АЛКИЛ, N-ФЕНИЛ И МОРФОЛИН- ПРОИЗВОДНЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ

Гатаулина А.Р., Хасанова Э.М., Басалаев А.С., Улахович Н.А.,  
Зиганшин М.А., Кутырева М.П.  
Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, Россия  
E-mail: agatauli@gmail.com

Функционализированные азот-содержащими хелатирующими группами и ионами биофильных металлов (Cu(II)) гиперразветвленные полиэфирополиолы (НВРО) (схема) являются основой перспективных био- и композиционных материалов с целевыми практически полезными свойствами [1, 2].



Одной из важнейших характеристик синтезированных полимер-содержащих материалов является морфология поверхности. Методом АСМ исследована морфология поверхности тонких пленок соединений (2), (3) и их металлополимерных комплексов с ионами Cu(II) (1а), (3а):



1. Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Улахович Н.А., Шиганов М.Я., Хасанова Э.М., Кутырев Г.А. // Журнал органической химии. 2015. Т.51. №10. С. 1529-1531.
2. Kutyreva M.P. Gataulina A.R., Kutyrev G.A., Ulakhovich N.A., Newman T., Khasanova E.M., Bondar O.V., Yurtaeva S.V., Ziganshina S.A., Khaldeeva E.V. // Inorganica Chimica Acta. 2016. V. 450. PP. 101-111.

## АДГЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ К ВОЛОКНАМ. ПРИЧИНЫ СИНЕРГИЗМА АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Лебедева О.В.

*Институт химической физики РАН, Москва, Россия,*

E-mail: viva@chph.ras.ru

Систематическое изучение прочности границы раздела в соединениях эпоксидных адгезивов с волокнами показало, что при добавлении в эпоксидиановые смолы активных разбавителей, дисперсных наполнителей или жёсткоцепных теплостойких полимеров зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от количества (С) введённого модификатора часто описывается кривой с максимумом или монотонно возрастает. Так как адгезионная способность модификаторов значительно меньше, чем у эпоксидных смол, а иногда и просто близка к нулю, то такой вид кривых  $\tau - C$  говорит о синергизме адгезионной прочности. Распространённость явления указывает на существование общей фундаментальной причины, лежащей в основе синергизма и управляющей им.

Для её выяснения было рассмотрено, как изменяются при модифицировании основные факторы, от которых зависит измеряемое в экспериментах значение адгезионной прочности: 1 – энергия связей, действующих на границе раздела; 2 – число этих связей; 3 – дефектность границы раздела; 4 – остаточные напряжения, существующие на границе раздела волокно-полимер до приложения внешней нагрузки; 5 – структура приповерхностных слоёв.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что существование синергизма неразрывно связано со структурной организацией приповерхностных (межфазных) слоёв. Структура этих слоёв формируется в процессе отверждения и определяет не только физико-механические свойства матрицы (объёмные и поверхностные), но и механизмы разрушения. Последние условно можно разделить на 3 этапа: зарождение, формирование (докритический рост) и «катастрофическое» распространение ответственного за разрушение опасного дефекта (трещины). Рассмотрено развитие каждого из этапов в адгезионных соединениях с гомогенными и гетерогенными (с разным характером гетерогенности) матрицами.

## СВЯЗЬ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ И ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ ВОЛОКНО – МАТРИЦА

Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Корохин Р.А., Куперман А.М.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, РФ*  
E-mail: vital-yo@yandex.ru

В работе исследованы структура, свойства и процесс разрушения армированных пластиков (АП) на основе стеклянных, углеродных и органических волокон и эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном ПСК-1 или полиэфиримидом Ultem-1010 (ПЭИ). При квазистатических скоростях нагружения прочность  $\tau$  АП с увеличением концентрации термопластов  $C$  практически не меняется; при динамических скоростях – рост  $\tau$  достигает 20 – 40 % (при  $C = 20$  мас. %) в зависимости от типа пластиков и вида отвердителя. Трещиностойкость АП  $G_{IR}$  при введении термопластов монотонно возрастает, заметно увеличиваясь при добавлении более 15 мас. % ПСК-1 или ПЭИ. Максимальный рост при 20 мас. % модификатора может составлять от 70 до 250 % в зависимости от типа композита. Рассмотрена связь структуры матриц со свойствами и механизмами разрушения АП. Предложены механизмы увеличения  $\tau$  и  $G_{IR}$ . Рассмотрен вопрос о локализации «слабого» (лимитирующего разрушения) звена. Для АП на основе исследованных матриц он весьма актуален, так как при обычных условиях формирования АП (при 160 – 200 °С) адгезия модификаторов к волокнам ничтожно мала. Поэтому возникает вопрос: не ухудшится ли по мере добавления термопластов прочность сцепления  $\tau_A$  исходной эпоксидной матрицы с волокнами, и не окажется ли граница раздела «слабым» звеном композита? Анализ полученных ранее концентрационных зависимостей адгезионной прочности  $\tau_A - C$  соединений волокно – модифицированная эпоксидная матрица показал, что при  $C$  от 5 до 25 мас. %, значения  $\tau_A$  при добавлении ПЭИ монотонно растут, при введении ПСК-1 изменяются по кривой с максимумом, оставаясь выше, чем у исходной матрицы. Таким образом, при использовании в качестве модификаторов теплостойких термопластов опасаться разрушения границы раздела не следует. «Слабым» звеном АП окажутся или волокно или матрица.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИИЗОЦИАНАТА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНДИОЛА

Горбунова М.А.<sup>1</sup>, Шухардин Д.М.<sup>2</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.*

<sup>2</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.*

E-mail: zav@icp.ac.ru, schukhardindm@gmail.com

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется сегментированным полиуретановым термопластичным эластомерам для разработки биоразлагаемых полимеров с широким спектром применений в медицине и смежных с ней областей, промышленности, автомобилестроении и др. Спектр применений обусловлен возможностью варьирования свойств, структуры и морфологии полимера. Одним из известных олигомеров, используемых при синтезе биополиуретанов, является биodeградируемый полиэфир поли-ε-капролактон, кристаллизующийся при 51°C. Благодаря наличию кристаллизующегося блока и варьированию природы и соотношения компонентов можно регулировать конечные свойства полимера.

В данной работе было проведено исследование влияния различной природы диизоцианатов на молекулярно-массовые характеристики полимеров, тепловые и физико-механические свойства полиуретановых пленок на основе поли-ε-капролактондиола.

Синтез полиуретанов проводили двухстадийным способом через стадию образования макродиизоцианата в растворе метиленхлорида в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова при комнатной температуре. В качестве диизоцианатов были выбраны алифатический линейный 1,6-гексаметилендиизоцианат, циклоалифатический изофорондиизоцианат и ароматический 2,4-толуилендиизоцианат. Для возможности сопоставления свойств были выдержаны концентрации уретановых групп и содержание мягкого блока для всех трех систем.

Полученные полиуретаны были охарактеризованы методами ГПХ, ИК-спектроскопии и ДСК.

Полученные результаты показывают возможность целенаправленного изменения свойств путем варьирования природы компонентов, таким образом, создания материалов с необходимыми потребительскими свойствами.

Работа выполнена по теме государственного задания № 01201055317.

## ПРОЧНОСТЬ СИНТАКТИКА ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М.,  
Корохин Р.А., Солодилов В.И., Байков А.В.<sup>1</sup>  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва,  
<sup>1</sup>НПО «Терм» ОАО «Стеклопластик»,  
д. Андреевка Солнечногорского р-на Московской обл.  
E-mail: viva@chph.ras.ru

В работе изучали синтактики на основе эпоксидной смолы ЭДТ-10 и полых стеклянных микросфер (ПСМ) марки МСВП-А9 с плотностью  $\rho = 240 \text{ кг/м}^3$  и диаметром 10-150 мкм. Измерено распределение микросфер по диаметру. Получена зависимость средней толщины  $\delta$  стенки микросфер от диаметра, которая выражена прямой линией  $\delta = A + B \times D$ , где  $A = 0.00675 \text{ мкм}$ ,  $B = 0.3395$  и  $D \text{ мкм}$  – диаметр микросферы. Для индивидуальных микросфер показано распределение толщины стенки ( $\delta$ ) вдоль периметра её сечения. Такое распределение отражает неравномерность толщины стенок микросфер. Для синтактика с объёмным содержанием ПСМ 30, 50 и 70% измерены плотность и модуль Юнга. Для широкого диапазона больших объёмных наполнений ПСМ измерено начало разрушения синтактика при всестороннем гидростатическом сжатии. В работе выполнена расчётная оценка характеристик синтактика. Плотность, модуль Юнга и прочность при всестороннем сжатии представлены как функции от объёмной доли наполнения материала стекломикросферами (СМС).

Элемент композита выполнен как сферическая оболочка матрицы на поверхности тонкой сферической СМС.

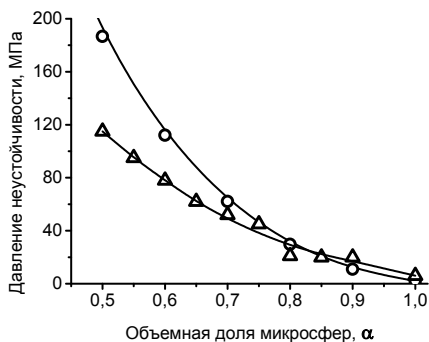


Рисунок. Прочность синтактика оценивается как потеря устойчивости тонкой сферической оболочки.  
 $\Delta$  - экспериментальная зависимость



## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Грянко И.И., Ильин А.А., Индейкин Е.А.  
*Ярославский государственный технический университет,  
г. Ярославль, Россия*  
E-mail: grenya\_91@mail.ru

В настоящее время ассортимент акрил-стирольных сополимеров для различных областей применения чрезвычайно широк. Несмотря на то, что в литературе имеется большое количество работ, посвященных влиянию соотношения гидроксильных и изоцианатных групп на процесс отверждения и свойства 2К органоразбавляемых полиуретановых покрытий, тенденции к снижению себестоимости окраски, при сохранении высоких свойств ЛКП, вновь делают актуальными исследования в этой области.

Одним из путей решения данной задачи является варьирование соотношением NCO/OH-групп в лакокрасочной композиции в зависимости от типа гидроксилсодержащего акрил-стирольного сополимера.

В качестве модельных систем в исследовании были использованы акрил-стирольные сополимеры с первичными и вторичными гидроксильными группами на основе акриловых и метакриловых мономеров, с приблизительно одинаковыми физическими свойствами.

В ходе работы была установлена зависимость кинетики отверждения на свойства 2К полиуретановых органоразбавляемых покрытий при различном соотношении NCO/OH-групп (1:0.6; 1:0.8; 1:1; 1:1.2) при некаталитическом взаимодействии.

Акриловые композиции отверждались при различных температурных режимах.

В процессе отверждения 2К полиуретановых композиций изучались: кинетика отверждения по убыли изоцианатных групп, реологические свойства, физико-механические свойства (твердость, прочность покрытия при ударе, эластичность покрытия при изгибе, прочность на разрыв, адгезия, стойкость к царапанию).

Таким образом, в ходе работы было установлено влияние типа гидроксифункционального акрилового олигомера и количество олигоизоцианатного сшивающего агента на свойства формируемых полимерных покрытий.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОУРЕТАНМАЛЕИНАТОВ

Гудзенко Н.В., Баранцова А.В., Бусько Н.А., Грищенко В.К.  
*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*  
*Киев, Украина*  
E-mail: gudn@bigmir.net

В настоящее время, чрезвычайно высокий интерес приобретают композиционные полимерные материалы (КПМ) на основе растительного природно-возобновляемого сырья, поскольку они являются альтернативой полимерам на основе нефтехимического сырья, запасы которого постепенно уменьшаются.

Целью данного исследования была разработка методов модификации промышленных алкидных смол олигоуретанмалеинами на основе растительных масел и покрытий на их основе с улучшенными физико-механическими показателями.

В данной работе были получены олигоуретанмалеинаты безизоцианатным способом путем взаимодействия карбонизированных растительных масел с аминами разной химической природы. Это позволяет избежать использования токсичных изоцианатов, исключить прохождение побочных реакций при получении полиуретановых материалов и использовать при этом доступное сырье.

Введение в состав КПМ 5% разработанных олигоуретанмалеинатов приводит к повышению показателей ударной прочности, эластичности и адгезии к металлической поверхности получаемых покрытий по сравнению с промышленным аналогом.

При изучении эксплуатационных свойств покрытий было отмечено, что защитные материалы, которые в своем составе содержат олигоуретанмалеинаты, характеризуются высокими показателями водостойкости без нарушения декоративных характеристик (устойчивость составляет более 72 часов).

Созданные композиционные материалы на основе модифицированных алкидных смол могут быть рекомендованы для практического применения в различных технологиях создания покрытий, характеризующихся улучшенным комплексом физико-механических свойств.

## МАКРОИНИЦИАТОРЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИУРЕТАНОВ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Гумеров А.М.<sup>1</sup>, Давлетбаев Р.С.<sup>2</sup>, Зарипов И.И.<sup>1</sup>, Каюмов М.Н.<sup>1</sup>,  
Мазильников А.И.<sup>1</sup>, Давлетбаева И.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, Россия*

E-mail: gumerov\_a@mail.ru

Макроинициаторы (МИ), представляющие собой калий-замещенные блок-сополимеры оксидов пропилена и этилена были использованы в качестве катализаторов реакции 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, с бис(4-изоцианатофенил)метаном и его полифункциональными производными [1]. В результате были получены полиуретаны, каркасная матрица которых выстроена из структурных элементов ароматической природы. Оказалось, что гибкоцепная составляющая не принимает участия в формировании собственной микрофазы, а заполняет пространство внутри каркаса.

Полиуретаны каркасной структуры были модифицированы координационными соединениями железа [2]. Изучено влияние способа приготовления металлокомплексных систем на свойства модифицируемых ими полиуретанов. Повышение механических характеристик и уменьшение набухания в углеводородных средах модифицированных металлокомплексами полиуретанов обусловлено тем, что последние наряду с гибкоцепной составляющей распределяются внутри ароматического каркаса и создают узлы координационного связывания, приводя к повышению плотности ароматических полиуретанов каркасной структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ: рег. № 4.5135.2017/БЧ.

1. И. М. Давлетбаева, И. И. Зарипов, Р. Р. Каримуллин, А. М. Гумеров, Р. С. Давлетбаев, Р. Р. Шарифуллин, В. В. Парфенов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2017. 59. № 1. С. 28–36.

2. И. М. Давлетбаева, И. И. Зарипов, Р. Р. Каримуллин, А. М. Гумеров, Р. С. Давлетбаев, Г. В. Бурмакина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2017. 59. №1. С. 57–67.

## РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГИДРИРОВАННОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА В ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРАХ

Гусев Д.О., Сидоренко Н.В., Новаков И.А.  
*Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, Россия*  
E-mail: gusev\_d\_o@mail.ru

Композиции на основе эпоксидных олигомеров получили широкое распространение вследствие возможности рецептурного варьирования комплекса эксплуатационных характеристик. Отверждение таких композиций осуществляется либо по поликонденсационному механизму с применением первичных и вторичных ди- и полиаминов, многоосновных кислот, их ангидридов и т.п., либо с применением третичных аминов, аминифенолов, кислот Льюиса и др. по механизму ионной полимеризации. Применение фотоинициаторов катионной полимеризации позволяет сократить время формирования материала до нескольких минут, в связи с чем данная работа посвящена изучению фотополимеризующихся композиций на основе эпоксидных соединений, модифицированных стирол-этилен-бутиленовым блок-сополимером, и материалов на их основе.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика фотополимеризации разработанных эпоксидных композиций, показана возможность протекания реакций роста цепи после прекращения засветки.

Установлено влияние продолжительности пост-полимеризации в отсутствие облучения УФ-источником на содержание в материалах гель-фракции и на их физико-механические характеристики.

Исследованы зависимости содержания гель-фракции, физико-механических характеристик, стойкости к воздействию водных растворов минеральных кислот от компонентного состава полученных материалов и природы глицидилового эфира.

## ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Давлетбаева И.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*  
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Перспективными для построения гиперразветвленных узловых фрагментов в макромолекулярном пространстве явились гидролитически устойчивые аминоэфиры борной кислоты (АЭБК), предопределяющие возможность создания пространственных затруднений для влияния на архитектуру и возможность управления межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями терминированными гидроксильными группами АЭБК и полиуретанов на их основе. Для управления макромолекулярной и надмолекулярной структурой АЭБК в качестве гидроксилсодержащих соединений наряду с полиоксиэтиленгликолем (ПЭГ) были использованы бифункциональные и трехфункциональные аддукты (АД) диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с моноэтаноламином, диэтаноламином и борной кислоты. Было установлено, что термостойкость полиуретанов, полученных на основе АЭБК определяется не только содержанием в его составе бора, но и степенью его разветвления. Было обнаружено, что создание объемных ветвей в структуре АЭБК приводит к образованию пористой структуры. Размеры пор и их морфология изменяются в зависимости от содержания, химического строения и размеров создаваемых ответвлений. Так, использование в синтезе аминоэфиров борной кислоты только ПЭГ позволяет получать газонепроницаемые пленочные материалы. В случае дополнительного использования в качестве гидроксилсодержащего соединения 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана полимеры проявляют высокие значения проницаемости в сочетании с относительно высокой селективностью при разделении газовых смесей, содержащих аммиак. При использовании АД формируются полимеры с изолированными порами, характерными для которых являются высокая проницаемость водяного пара в сочетании с низкими газотранспортными характеристиками. Это явление объясняется тем, что пространство между порами в результате микрофазового разделения компонентов уретанобразующей системы заполняется полиоксиэтиленовой составляющей.

## БЫСТРОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОМЕРНЫХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Денисова Н.С.<sup>1,2</sup>, Кудинкина И.А.<sup>2</sup>, Ильин А.А.<sup>1</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия;*

<sup>2</sup>*ЗАО «НПК ЯрЛТИ», Ярославль, Россия*

E-mail: nadinedenisova@gmail.com

В настоящее время по всему миру существует тенденция к постоянному увеличению скоростей линий койл-коатинга, что непосредственно связано с повышением спроса на рынке окрашенного рулонного металла. Это влечет за собой необходимость соответствующего ускорения реакции сшивки в результате поликонденсации насыщенной полиэфирной смолы с меламинами и другими олигомерами.

Исследования проводились на основе насыщенного полиэфира ( $M_n=4000$ ) и меламиноформальдегидных олигомеров: гексаметоксиметилмеламин (НМММ) и тетраметоксиметилмеламин (ТМММ). Для ускорения процесса отверждения использовался блокированный кислотный катализатор пара-толуолсульфоновая кислота.

Определение гель-золь фракции в свободных полиэфирных пленках, полученных с различными меламиноформальдегидными смолами, показало, что наибольший выход гель-фракции в отвержденной пленке при одних и тех же соотношениях  $[OCH_3]/[OH]$  наблюдается при использовании в качестве отвердителя ТМММ. Причем, введение катализатора несущественно увеличивает выход гель-фракции. Высокий выход гель-фракции при отверждении полиэфирной композиции со сшивающим агентом НМММ возможен только при наличии кислотного катализатора. Без катализатора выход гель-фракции в сформированном покрытии при заданных условиях отверждения не превышает 25-30%.

Полученные со сшивающим олигомером ТМММ, отличаются от покрытий со сшивающим олигомером НМММ, повышенной твердостью, стойкостью к истиранию, более высокой температурой стеклования. Однако, они уступают по эластичности и адгезии. Покрытия, сформированные без катализатора, характеризуются еще более высокой твердостью по Кенигу и стойкостью к истиранию растворителем (МЭК тест), однако они имеют повышенную хрупкость.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ

Ергожин Е.Е.<sup>1</sup>, Чалов Т.К.<sup>1</sup>, Бегенова Б.Е.<sup>2</sup>, Ковригина Т.В.<sup>1</sup>,  
Даулеткулова Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы,  
Республика Казахстан

<sup>2</sup>Северо-Казахстанский государственный университет  
им. М. Козыбаева, Петропавловск, Республика Казахстан  
E-mail: kovriginatat@mail.ru

Полифункциональные ионообменники получали поликонденсацией аллилглицидилового эфира (АГЭ), тетраглицидилового эфира 4,4'-оксианилина (ТГЭОДА) и 4,4'-диаминодифенилметана (ТГЭДАДФМ) и полиэтиленimina (ПЭИ) или полиэтиленполиамина (ПЭПА) при  $t = 60-65^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч. Полученные смолы отверждали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Основные физико-химические свойства полученных ионообменников приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Анионит на основе	Соотношение исходных компонентов, масс. ч.	СОЕ <sub>НСЬ</sub> , мг-экв/г	V <sub>уд</sub> , мл/г	Содержание азота, %
ТГЭДАДФМ:АГЭ:ПЭПА*	1 : 1 : 1	6.8	3.6	9.52
ТГЭОДА:АГЭ:ПЭПА**	1 : 1 : 1	6.2	4	8.68
ТГЭДАДФМ:АГЭ:ПЭИ***	2 : 1 : 1	6.0	2.9	8.40
* - Ионит-1; ** - Ионит-2; *** - Ионит-3.				

Методом классической полярграфии изучена сорбция ионов меди. Установлено, что максимальная сорбционная емкость (СЕ) анионитов наиболее высока для Ионита-1 и составляет 165.2 мг/г. Оптимальное значение pH – 4.9, при этом СЕ составляет 349.6; 292.2; 222.4 мг/г для Ионитов-1,2,3 соответственно. Исследование кинетических свойств синтезированных анионитов показало, что равновесное состояние на Ионите-1 и Ионите-3 достигается за 3 ч, а на Ионите-2 – за 15 ч.

## ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПАВ НА ВОДОЕМКОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Захарова Н.А., Лагутин М.В., Индейкин Е.А.  
*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*  
E-mail: nadezhda.zakharova.yar@mail.ru

Способность порошкообразных материалов, таких как пигменты, наполнители, вяжущие поглощать то, или иное количество воды до полного насыщения, является важным показателем, определяющим ряд технологических свойств, например, при производстве водоразбавляемых полимерных композиционных материалов, изготовления цементных растворов и др.

Одним из вариантов регулирования этого показателя является использование поликарбоксилатных поверхностно-активных веществ.

Нами синтезирован ряд сополимеров полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата и метакриловой кислоты [1, 2]. Одним из основных преимуществ поликарбоксилатных пластификаторов заключается в присутствии им сочетании электростатического и стерического эффектов при адсорбции на частицах дисперсных систем.

Величина и кинетика водопоглощения оценивались разработанным нами методом по изменению импеданса слоя порошкообразного материала помещенного в измерительную ячейку с коаксиальными электродами с использованием частоты тока 1000 Гц.

Показано, что использование исследуемых ПАВ позволяет существенно снизить водоемкость материалов, а эффективность их действия определяется количеством гидрофильных неионогенных звеньев в молекуле сополимера.

Исследовано влияние состава олигомерных ПАВ на их адсорбционные свойства на гётите, гематите и цементе. Установлено влияние неионогенного гидрофильного фрагмента на адсорбционные свойства ПАВ.

1. Захарова Н.А. // Сб. тезисов докладов 10-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых, Санкт-Петербург, ИВС РАН, 2014. – С. 59.

2. Захарова Н.А., Индейкин Е.А. // Сб. тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Москва-Черноголовка-Волгоград, 2015. – С. 45.



## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ибатуллин И.М., Магсумова А.Ф., Амирова Л.М.

*Казанский национальный исследовательский технический университет*

*им. А.Н.Туполева – КАИ, г. Казань, Россия,*

E-mail: ajzamags@mail.ru

Изучение технологических свойств эпоксидных композиций, наполненных мелкодисперсными частицами попрежнему является актуальным. Поскольку на основе дисперснонаполненных систем получают материалы конструкционного назначения, обладающие высоким уровнем физико-механических свойств. Внимание исследователей привлекает неоднозначное реологическое поведение олигомерных композиций в процессе наполнения.

Целью данной работы являлось изучение влияния малых добавок углеродсодержащих дисперсных наполнителей на реологические свойства эпоксидной композиции. В качестве наполнителя применялись несколько марок технического углерода К354 (гранулированный); печной техуглерод - П234, П701, П514 (гранулированный); термический техуглерод – Т900 (негранулированный); два типа шунгита: мелкодисперсный и наноструктурированный. Степень наполнения эпоксидных составов варьировалась от 0.5 до 5%. Основой для наполнения являлась низковязкая эпоксидная смола ЭД-22.

Реологические свойства дисперснонаполненных эпоксидных композиций при разных температурах изучали на ротационном динамическом реометре «Reostress» 6000 фирмы Haake при различных скоростях сдвига. В процессе проделанных экспериментов и обработки полученных данных выявилось, что при увеличении скорости сдвига у саженаполненных систем наблюдалось поведение характерное неньютоновским жидкостям. При анализе данных по реологии изучаемых составов установлено, что с уменьшением среднего размера частиц сажи нарастает вязкость наполненных систем. В тоже время наблюдали эффект окрашивания эпоксидных связующих в интенсивный черный цвет обратно пропорционально размеру частиц сажи, в случае наполнения шунгитом наблюдается незначительное изменение цветности композиций. Для композиций с наноструктурированным шунгитом было зафиксировано заметное снижение значения вязкости в области содержания наполнителя до 1 мас.%, предположительно вязкость снизилась в результате разрыва сетки физических связей.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Кирюхин Д.П.<sup>1</sup>, Кичигина Г.А.<sup>1</sup>, Куш П.П.<sup>1</sup>, Кривоногова Е.А.<sup>2</sup>,  
Дорохов В.Г.<sup>1</sup>, Барелко В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,*

*г. Саранск, Россия*

E-mail: kir@icp.ac.ru

Предложен новый способ изготовления стеклополимерного композиционного материала, заключающийся в пропитке стеклотканевого наполнителя раствором низкомолекулярных олигомеров тетрафторэтилена (ТФЭ). В качестве стеклотканого наполнителя использовались стандартная промышленная алюмоборосиликатная, карамелизованная алюмоборосиликатная и кремнеземная стеклоткани. Перед пропиткой стеклотканевого наполнителя проводилась операция кислотного травления стеклотканей для активации поверхности и удаление технического замазливателя различными способами (термообработка, обезжиривание, химическая обработка HCl, HF и др.). В качестве фторопластового связующего использованы радиационно-синтезированные растворы олигомеров ТФЭ в ряде растворителей. Применение растворителей различной химической природы (телогенов) позволило синтезировать широкий спектр новых олигомеров с различными концевыми функциональными звеньями и длиной тетрафторэтиленового блока. Предложенным способом получены гидрофобные термостойкие материалы с высокой химической стойкостью к агрессивным средам и малым водопоглощением. Использование простого жидкофазного способа нанесения растворов олигомеров ТФЭ на стеклоткани, наряду с исключением сложных и энергозатратных операций спекания фторопласта, позволяет осуществлять процесс получения композитов с высокими скоростями. Рассмотрены особенности предлагаемой технологии, не имеющей пока аналогов в мировой практике, и области возможного практического применения полученных композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00296).

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЕННОГО СЫРЬЯ.

Киченин С.М., Яковлев И.Д., Билалов Р.Р.,  
Нугманов О.К., Дебердеев Т.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*

E-mail: kichenin@bk.ru

В последние годы отечественная промышленность все чаще сталкивается с проблемой, связанной с отсутствием собственной сырьевой базы хлопковой целлюлозы и значительное сокращение объемов выпуска древесной целлюлозы. Данную проблему можно решить путем использования в качестве целлюлоз содержащего сырья (ЦСМ) соломы травянистых растений. Кроме того, в РФ отсутствует промышленно освоенные специализированные технологии получения целлюлозы из альтернативного (недревесного сырья). Разработки в данном направлении в ФГБОУ ВО «КНИТУ» вышли за рамки лабораторных исследований и опробованы на опытной пилотной установке, подобраны технологические условия и варианты оборудования для непрерывного ведения процесса.

В ходе выполнения НИОКР разработана оригинальная импортозамещающая, экологически безопасная технология получения целлюлозы непосредственно из соломенного сырья (СС) лубяных, злаковых и крестоцветных культур. На основной стадии делигнификации СС используются непрерывно-действующие термомеханохимические активаторы (ТМХА) экструзионного типа. Сущность ТМХА заключается в делигнификации СС, удаления древесной части стебля (костры), спутников целлюлозы, измельчения и фибриллизации целлюлозного волокна [1, 2].

В научно-технологическом парке ФГБОУ ВО «КНИТУ» (АО «Технополис «Химград» г. Казань) выпущены малые опытные партии дисперсной, ультрадисперсной (микрофибриллярной) и наноцеллюлозы общей массой 0.8 т непосредственно из СС с минимальным содержанием лигнина до 0.1-0.3%.

1. Пат. 237843 РФ, МПК7 D21C 5/00, D21C 1/06, D21C 9/16. Способ получения целлюлозы / Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Гайнулин Н. И., Лебедев Н. А.; опубл. 10.01.10; Бюл. №1.-6 с.

СИНТЕЗ МОНОЛИТНЫХ МАКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ  
ИЗ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ  
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

Ковылин Р.С., Куликова Т.И., Батенькин М.А., Чесноков С.А.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук,  
603950, Россия, Нижний Новгород, ул. Троишнина, 49  
E-mail: roman@iomc.ras.ru*

Интенсивное развитие медицины и фармации придаёт актуальность исследованиям, направленным на поиск новых подходов к синтезу стационарных фаз для хроматографии. Нами предложен новый подход, который заключается в отверждении под действием видимого света композиций олигоэфирметакрилат – порообразующий агент непосредственно в стеклянной трубке – корпусе колонки. Инициирование видимым светом позволяет «просвечивать» колонку с внутренним диаметром 5 мм. В качестве олигоэфирметакрилатов использовали МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3, а в роли порообразующих агентов выступали метанол, н-бутанол и н-октанол. На начальном этапе из композиций олигоэфирметакрилат – спирт были получены серии пористых полимерных монолитов и исследованы их морфология, сорбционные свойства, определены значения площадей удельных поверхностей. Оказалось, что размер пор в пористых материалах находится в интервале от 0.5 до 3.0 мкм в зависимости от природы и концентрации порообразующих агентов и олигоэфирметакрилатов. Наибольшей величиной площади удельной поверхности 68.7 м<sup>2</sup>/г обладали полимеры на основе ТГМ-3 с 35% масс. н-бутанола. Исходя из полученных данных, были выбраны наиболее перспективные составы композиций, которые использовались далее для получения хроматографических колонок. Были исследованы составы, содержащие от 40 до 70% масс. порообразующего агента. Значения приведённого числа теоретических тарелок для сорбатов ароматического ряда (бензол, этилбензол, п-ксилол и др.) составляют 2300-3100 м<sup>-1</sup>. Определение динамических и хроматографических параметров полученных колонок показало, что наибольшей эффективностью обладают колонки с монолитным сорбентом из ФПК на основе ТГМ-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №НШ-7916.2016.3, РФФИ №15-43-02603-р\_поволжье\_a.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ  
ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Козьмина Н.С., Егорова Н.А., Шульгин К.А., Машляковский Л.Н.  
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*  
E-mail: natagv@yandex.ru

Повышение гидрофобности традиционно применяемых в промышленности ЛКМ является важной задачей, решение которой позволит успешно бороться с биообрастанием и обледенением поверхностей, улучшит противокоррозионные и антивандальные свойства покрытий (Пк). Разработка гидрофобных Пк на основе порошковых красок позволит сочетать их высокие функциональные свойства с экономичностью и экологической безопасностью их производства и применения.

Нами предложен метод получения высокогидрофобных Пк путем введения в порошковые эпоксидные композиции малых добавок высокодисперсного термодинамически несовместимого политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом «сухого» смешения с последующим их нанесением на субстрат и термоотверждением.

Исследование поверхности отвержденных пленок на границах Пк/воздух и Пк/субстрат и криосколов с помощью СЭМ, РСМА и АСМ установлено, что в процессе формирования Пк при 180°C происходит обогащение межфазной поверхности Пк/воздух микрочастицами ПТФЭ и образование Пк с градиентным распределением фтора по толщине. При этом топография поверхности Пк зависит от содержания ПТФЭ в композиции и изменяется от гладкой (0.2 мас.% ПТФЭ) до шероховатой (0.5 – 1.5 мас.% ПТФЭ). Соответственно Пк могут быть гидрофобными (краевой угол смачивания водой  $\theta_b > 90^\circ$ ), либо супергидрофобными ( $\theta_b \geq 150^\circ$ ). Пк характеризуются высоким уровнем физико-механических свойств, наряду с увеличением в 40 – 70 раз стойкости к истиранию, зависящей от количества ПТФЭ.

Исследована стабильность гидрофобных свойств пигментированных Пк после выдержки их в дистиллированной воде и 3% растворе NaCl в течение месяца и в гидростате в течение 500 часов. Во всех трех случаях наблюдается постепенное снижение краевых углов смачивания водой  $\theta_b$  и цетаном  $\theta_c$  на 10 – 17°, тем большее, чем выше содержание ПТФЭ. При этом снижение значений  $\theta_b$  и  $\theta_c$  после выдержки Пк в растворе соли более существенно.

## ФОТОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ С ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Конев А.Н., Юдин В.В., Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева*

*Российской академии наук,*

*603950, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49,*

E-mail: sch@iomc.ras.ru

Для реализации процессов синтеза гетерофазных систем с самоорганизующимися взаимопроникающими сетчатыми структурами исследована возможность оптического синтеза конечных изделий из композиционных материалов на основе пористых полимеров. Показано, что при использовании неоднородного излучения литографическим методом можно формировать пористые изделия сложной формы из фотополимеризующихся композиций на основе МДФ-2 и ОКМ-2 с о-хиноновым фотоинициатором. Точность воспроизведения полимером геометрии границы участка слоя задаваемого маской зависит от прохождения актиничным излучением слоя композиции толщиной  $h$  и изменения при этом его интенсивности, а также от размера светового пятна из-за диффузии кислорода и ингибиторов в засвечиваемую область композиции. Исследовались слои ФПК толщиной 1 – 6 мм. Получены зависимости точности формирования слоёв от состава ФПК, толщины слоя и условий экспонирования. Точность воспроизведения геометрии границы пористой матрицей достигает 0.05 мм при толщине слоя 1 мм. Установлена возможность реализации процесса получения изделия из КМ методом проекционной фотолитографии с использованием проектора видимого излучения Benq MP622c.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3, РФФИ № 15-43-02603-р\_поволжье\_a.

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МИКРОСФЕРЫ,  
ОБРАБОТАННЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМ ОЛИГОМЕРОМ

Кочетков В.Г., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А.,  
Пудовкин В.В., Гордеева Е.В.

*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО  
«Волгоградский государственный технический университет»,  
Волжский, Россия*

www.volpi.ru; E-mail: geminy-i@mail.ru

Исследовалось влияние введения модифицированных алюмосиликатных микросфер (МСФ) на комплекс реометрических, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств эластомерных огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука. Как было показано ранее [1], введение МСФ приводит к увеличению эффекта Пейна на 20-30%, что говорит о возрастании взаимодействия наполнитель-наполнитель в матрице каучука. Для улучшения распределения микросфер и повышения степени взаимодействия между МСФ и полимерной матрицей проводилась предварительная обработка МСФ фосфорборазотсодержащим олигомером (ФЭДА).

Установлено, что при введении полых алюмосиликатных микросфер, обработанных элементоорганическим модификатором, наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель. Наличие ФЭДА обеспечивает повышение когезионной прочности композиции и прочности кокса на отрыв в условиях эрозионного уноса и позволяет прогнозировать повышение адгезии покрытия к подложке, за счет функциональных групп модификатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 201-2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолГТУ на 2012-2016 гг.

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Пудовкин В.В. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 2 с. 236-240.

## СВЯЗЬ СИГНАЛОВ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР С ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Кулагина Т.П.<sup>1</sup>, Карнаух Г.Е.<sup>1</sup>, Курмаз С.В.<sup>1</sup>, Вяселев О.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия,*

E-mail: tan@icp.ac.ru

В работе исследованы линейные и разветвленные полиметилметакрилаты (ПММА), с различной молекулярной массой, синтезированные с помощью радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) в толуоле в присутствии 1-декантиола (ДТ), ограничивающего рост полимерных цепей. Целью работы является получение новых данных об их топологической структуре и молекулярной подвижности методами импульсного ЯМР и установление связи параметров наблюдаемых сигналов с их физико-химическими свойствами (молекулярная масса, вязкость, температура стеклования).

Из совпадения теоретических и экспериментальных спадов свободной индукции (ССИ) и формы линии для всех образцов при 130°C определены топологическая структура эффективной полимерной сетки и молекулярная подвижность [1]. Впервые показано, что образцах разветвленных поли(мет)акрилатов (ПММА) различного строения образовалась эффективная полимерная сетка, связанная не только с узлами ветвления, но и с физической сеткой (зацепления, микрогели). Топологическая структура и корреляционная функция молекулярных движений для всех образцов определялась по экспериментам стимулированного эха без градиента магнитного поля [2] и по ССИ. Показано, что изменения параметров наблюдаемых спектров (площадь спектра, второй момент) образцов ПММА соответствуют различиям их физико-химических характеристик (молекулярная масса, температура стеклования, вязкость).

1. Кулагина Т.П., Курмаз С.В., Грачев В.П., Тарасов В.П. // Известия АН. Сер. Хим.. 2011. С. 1475.

2. Т.П. Кулагина, Г.Е. Карнаух, С.В. Курмаз, О.М. Вяселев // Известия АН. Сер. Хим.. 2016. С. 2494.



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА

Курбатов В.Г., Воронцова А.С., Индейкин Е.А.  
*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*  
E-mail: kurbatovvg@list.ru

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к разработке новых материалов на основе электропроводящих полимеров. Широкому распространению композиционных материалов на основе электропроводящих полимеров препятствует ряд проблем, связанных с трудностями формирования покрытий [1]. Одним из способов решения данных проблем может быть получение пленкообразующих водных дисперсий полимеров различных полимеров с тонкой оболочкой из полианилина (ПАНИ) на поверхности.

Объектами исследования служили: водная дисперсия сополимера на основе метилметакрилата, бутилакрилата, метакриловой кислоты и монометакрилового эфира этиленгликоля; анилин; персульфат аммония; в качестве стабилизатора полимерных частиц выступал сополимер метакриловой кислоты с оксиэтилированным глицидилметакрилатом.

Спектрофотометрически была определена седиментационная устойчивость полученных продуктов. Показано, что скорость седиментации частиц увеличивается с ростом содержания ПАНИ в оболочке композиционных частиц. Показано, что величина электрокинетического потенциала для частиц дисперсии уменьшается с увеличением доли ПАНИ. Это вероятно обусловлено недостаточной адсорбционной насыщенностью поверхности частиц образующей композитной дисперсии. Это также подтверждается результатами определения гранулометрического состава водных дисперсий полимеров с оболочкой из ПАНИ.

Установлено, что с ростом содержания ПАНИ в оболочке происходит незначительное увеличение минимальной температуры пленкообразования водных дисперсий полимеров. Показано, что наличие оболочки ПАНИ на поверхности частиц акрилового сополимера приводит к увеличению адгезии и противокоррозионных свойств покрытий, полученных на основе таких дисперсий.

1. Scotheim T.A., Reynolds J.R. Conjugated polymers. Processing and applicatons NW: CRC Press, 2007.

## МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ И АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИАНИЛИНОМ

Курбатов В.Г., Золотова А.Ю., Индейкин Е.А.  
*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*  
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Проводящие полимеры и, в частности, полианилин (ПАНи), способны усиливать свойства полимерных композиционных материалов. Использование ПАНи, открывает новые перспективы для создания нетоксичных полимерных композиционных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами [1].

В качестве объектов исследования использовались низкомолекулярный эпоксидный диановый олигомер, аминный отвердитель 2-метилпентаметилен-1,5-диамин, алкидный олигомер на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида, модифицированный подсолнечным маслом, нафтенат свинца-марганца и октоат марганца. Модифицирующей добавкой служил допированный и недопированный ПАНи.

Введение в эпоксидные композиции до 0,4% масс. недопированного ПАНи эмеральдиновой формы приводит к увеличению скорости расходования эпоксидных групп и предельного содержания гель-фракции. Дальнейшее увеличения содержания ПАНи в композиции ингибирует процесс отверждения. Введение недопированного ПАНи пернигранилиновой формы не приводит к ускорению реакции отверждения. Аналогичные зависимости установлены и для изменения физико-механических и защитных свойств эпоксидных полимерных материалов.

Введение ПАНи в алкидные композиции, содержащие октоат марганца, приводит к увеличению скорости отверждения только при повышенных температурах. Наличие ПАНи в алкидных композициях, содержащих двухметальный сиккатив, приводит к ускорению процесса отверждения как при повышенных температурах ( $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ), так и при температуре окружающей среды ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Установлено, что использование в качестве модифицирующей добавки алкидных композиций недопированного ПАНи, увеличивается густота образующейся трехмерной сетки. При использовании допированного ПАНи, густота трехмерной сетки возрастает, что связано с невысокой функцией Гамета и, как следствие, протеканием реакций гидролиза.

1. Armelin E., Alemбn C., Iribarren J.I. // Progress in Organic Coatings, 2009. V. 65. P. 88.

# ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТАМИ: ОТ СЕТЧАТЫХ ДО РАЗВЕТВЛЕННЫХ

Курмаз С.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
skurmaz@icp.ac.ru

Рассмотрены вопросы эволюции структуры сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатами, синтезируемых с помощью трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) в массе и в растворе в присутствии передатчиков цепи различного строения. На основании данных, полученных комплексом физико-химических методов, обсуждаются структурно-кинетические аспекты изученных процессов и анализируются особенности структуры сетчатых/разветвленных сополимеров в зависимости от состава реакционных смесей и условий полимеризации.

Представлены результаты исследования поведения сополимеров разветвленного строения в полярных средах, полученные методом динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что амфифильные сополимеры являются эффективными прекурсорами для создания супрамолекулярных структур и гибридов нанометрового размера на их основе. Низкая токсичность полимерных частиц и способность проникать в клетки [2] позволяет рассматривать амфифильные сополимеры ВП как потенциальные средства доставки лекарственных препаратов.

Обсуждаются перспективы разветвленных сополимеров в качестве темплатных агентов с функцией порогенов для создания нанопористых полимерных сеток [3]. Найдены условия, при которых удается достичь достаточно высоких значений удельной поверхности ( $\sim 26$  м<sup>2</sup>/г) для традиционных полимерных сеток ВП. Высокая степень сшивания полимерной сетки обеспечивает жесткость, механическую стабильность и слабое набухание в водных средах пористых сеток. Благодаря ценным физико-химическим свойствам нанопористые сетки могут быть востребованы в качестве рецепторов высокомолекулярных биологических объектов близкого строения, в частности белков.

1. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. // *Высокомолек. соед.*, 2010, 52, 107.
2. Курмаз С.В., Образцова Н.А., Балакина А.А., Терентьев А.А. // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2016, 8, 2097.
3. Kurmaz S.V., Grubenko G.A., et al. // *Mendeleev Com.*, 2014, 24, 125.

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Курмаз С.В., Образцова Н.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Одним из эффективных способов синтеза разветвленных сополимеров является трехмерная радикальная сополимеризация моно- и полифункциональных мономеров. Ранее в работе [1] были получены разветвленные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в присутствии передатчика цепи - 1-декантиола, образующие в полярных средах агрегаты мицеллярного типа, в которые можно инкапсулировать фуллерен C<sub>60</sub> [2]. В настоящей работе обсуждаются возможности синтеза сополимеров ВП-ДМТЭГ с высоким содержанием диметакрилата в присутствии передатчика цепи – меркаптоэтанола (МЭ) при условии [ДМТЭГ] >> [МЭ] и структурные особенности образующихся сополимеров.

Изменение состава и топологии сополимеров со временем изучали с помощью ИК-спектроскопии и ГПХ. С увеличением содержания ДМТЭГ в реакционной смеси наблюдали рост оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний С=О связи звеньев диметакрилата, а на хроматограммах соответствующих сополимеров – заметный рост высокомолекулярного пика. Значения относительных и абсолютных молекулярных масс  $M_w$  сополимеров, определенные с помощью ГПХ в одно- и двух- детекторном варианте, изменялись от  $2 \times 10^3$  до  $23 \times 10^3$  и от  $6 \times 10^3$  до  $54 \times 10^3$ , соответственно. Анализ зависимости молекулярной массы от элюентного объема и среднеквадратичного радиуса инерции (rms) от  $M_w$  указывал на высокую степень разветвления сополимеров, полученных в присутствии высоких концентраций ДМТЭГ. Амфифильные сополимеры с гидроксилсодержащими остатками МЭ в полимерных цепях и высоким содержанием диметакрилата представляют интерес как прекурсоры для создания супрамолекулярных структур и гибридов нанометрового размера на их основе.

1. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 107.

2. Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., et al. // Materials Today Communications. 2015, V. 4, p. 130.

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОЙ ФРАКЦИИ

Курочкин С.А., Махонина Л.И., Васильев С.Г., Перепелицина Е.О.,  
Бубнова М.Л., Волков В.И., Грачев В.П.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Наличие большого количества точек ветвления при конечных молекулярных массах обусловило высокоразветвленным полимерам большой практический интерес благодаря их уникальным свойствам: низкая вязкость их растворов и расплавов, а также высокая плотность функциональных групп. Одним из способов синтеза высокоразветвленных полимеров является трехмерная радикальная полимеризация. При этом образуется продукт, содержащий как высокоразветвленные, так и линейные и слаборазветвленные макромолекулы.

В настоящей работе методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с обратимым ингибированием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом синтезированы разветвленные полимеры с разным содержанием высокоразветвленной фракции. Разветвленные полистиролы исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, вискозиметрии, ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля, озонлиза. Разветвленные полимеры, полученные методом «живой» радикальной полимеризации, характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости и повышенными величинами коэффициентов самодиффузии по сравнению с линейными аналогами. С увеличением содержания высокоразветвленной фракции в синтезированных полимерах вязкостный фактор Зимма в растворе толуола уменьшается до  $g' = 0.13$ . Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка для этих полимеров в растворе толуола ( $a = 0.43$ ) и тетрагидрофурана ( $a = 0.29$ ) подтверждают нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием «подвешенных» двойных связей свидетельствуют об их разветвленном строении.

Работа выполнена по теме государственного задания № 01201055317 и Программы Президиума РАН № 1.

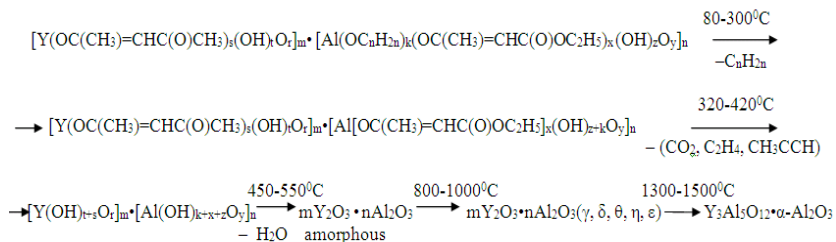
## ПИРОЛИЗ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ ОРГАНОИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Кутинова Н.Б., Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С.  
 ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт  
 химии и технологии элементоорганических соединений»,  
 Москва, Россия  
 E-mail: nborisowna@yandex.ru

Керамообразующие элементоорганические олигомеры являются перспективными прекурсорами для получения керамических материалов нового поколения. В ГНИИХТЭОС синтезированы органоиттрийоксаналюмоксановые олигомеры – прекурсоры высокопрочной керамики алюмоиттриевого состава для получения пьезоматериалов, люминофоров, полупроводников, активного материала в оптических и квантовых генераторах.

Установлено, что термохимическая трансформация органоиттрийоксаналюмоксанов с  $Al:Y \approx 1.5-1.7$  приводит к образованию алюмоиттриевого граната, причем образцы представляют собой керамическую матрицу, состоящую из глобулярных образований с наноструктурными элементами, характерные размеры которых не превышают 10 нм.

Пиролиз органоиттрийоксаналюмоксановых олигомеров можно представить схемой:



Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕР- ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДЫ

Ласковенко Н.Н., Лебедев Е.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

*Киев, Украина,*

E-mail: nilla.laskovenko@gmail.com

В последние 10-15 лет большое внимание исследователей – химиков привлекают принципиально новые материалы: органо-неорганические полимеры (ОНП) или органо-неорганические полимерные гибриды, в которых органические и неорганические элементы структуры объединены на молекулярном уровне.

В данном сообщении излагаются результаты исследований в области получения и свойств гибридных кремнийорганических композитов, полученных с использованием золь-гель процесса- реакции гидролиз конденсации и сополиконденсации тетраэтоксисилана  $(C_2H_5O)_4Si$ . Основываясь на факте, что стадию гидролиза тетраэтоксисилана можно провести в растворе при низкой температуре (20–60)°C, золь-гель процесс был использован для введения пространственно сшитой неорганической сетки с Si–O–Si– связями в органические или кремнийорганические полимерные или олигомерные матрицы. В качестве органической фазы использовали такие полимеры, как полиуретаны линейного строения, сополимер винилхлорида-винилацетата-винилового спирта, перхлорвиниловый, полиметилсилоксановый полимеры, кремнийорганические олигодиолы, кремнийорганические олигоуретандиолы. Реакция гидролиз-конденсации тетраэтоксисилана проводилась в среде растворителей при (20–50)°C в присутствии выше названных полимерных и олигомерных соединений и кислотных катализаторов. Время реакции варьировали в зависимости от вводимых органических олигомеров- полимеров и температуры реакции. Полученные гибриды –Si–O–Si– органические полимеры выделялись из реакционной среды и идентифицировались (ИК-спектральный, дериватографический, оптико-микроскопический – др. анализы) Оптико-микроскопические исследования свидетельствуют о структурной неоднородности гетерогенности синтезированных гибридных олигомер- полимеров.

Образцы полученных органо-неорганических композитов проходят проверку как антиобрастающие покрытия в пресных водах Каневского и Киевского водохранилищ (Украина).

ФОТОГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА  
В КАЧЕСТВЕ ФОТО-АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Полуштайцев Ю.В.,  
Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук,  
603950, Россия, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49,  
E-mail: lennin@iomc.ras.ru*

Локальное изменение свойств поверхности и объема пористых полимеров представляет интерес для получения фильтров, хроматографических сред и материалов для медицинских целей. В настоящее время наиболее эффективным способом локальной функционализации пористых полимеров является проведения УФ-инициируемой прививочной полимеризации. Переход к видимому диапазону позволит существенно упростить процедуру функционализации. Поэтому поиск фотоинициаторов, способных проводить прививочную полимеризацию под действием видимого света, является актуальной задачей.

Известно, что 9,10-фенантренхинон под действием видимого света способен инициировать свободнорадикальные процессы. Исследована возможность проведения управляемой видимым светом функционализации поверхности пор на основе реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона на примере гидрофобизации пористых полимерных матриц полиМДФ-2, полиТГМ-3, полиОКМ-2. Минимальная полученная ширина гидрофобизированной области 30 мкм. С использованием стандартного проекционного оборудования и компьютерных фотошаблонов были получены образцы полиМДФ-2 с геометрией гидрофобизированной области в виде гидрофобных квадратов размером 0.6×0.6 мм, разделенных гидрофильной сеткой с шириной 0.6 мм и гидрофобной сеткой с шириной 50 мкм, разделяющей гидрофильные квадраты размером 150×150 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 17-73-10456.



ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ  
СМОЛЫ ЭХД ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ИЗОМЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛИЕВОГО АНГИДРИДА В  
ПРИСУТСТВИИ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Малков Г.В., Бакешко А.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Современное научно-техническое развитие различных отраслей экономики базируется на широком использовании полимерных материалов, особое место среди которых занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Расширяющиеся области их применения ставят задачи создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными, в том числе, функциональными свойствами. Вместе с тем, применение армированных материалов ограничивается комплексом деформационно-прочностных и технологических характеристик связующих, ограниченным количеством эффективных методов регулирования их структуры и свойств, высокими внутренними напряжениями и низкими скоростями релаксации. Поэтому, разработка связующих с улучшенными и регулируемые свойствами, исследование процессов отверждения ПКМ и влияния армирующего наполнителя на эти процессы и характеристики ПКМ, оптимизация температурно-временного режима процесса отверждения представляют собой весьма актуальные задачи.

В настоящей работе приведены данные о влиянии наполнителя (арамидное волокно Русар-С или углениль УКН-М-6(К)) на кинетику отверждения связующего ЭХД-МД, состоящего из эпоксидной хлорсодержащей смолы ЭХД, алифатической эпоксидной смолы ДЭГ-1, отвердителя изометилтетрагидрофталиевого ангидрида и стабилизатора СО-3. Кинетика отверждения изучалась методами изотермической и неизотермической калориметрии, динамического механического анализа. Показано, что адсорбированная на поверхности влага оказывает значительное влияние на кинетику отверждения выступая в качестве ускорителя процесса, в то время как влага находящаяся внутри волокна (характерно для арамидного волокна) определяет теплофизические и физико-механические свойства полимерной матрицы и ПКМ в целом.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЛАКТИДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>

Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Васильева О.О., Глаголев Н.Н.,  
Минаев Н.В., Тимашев П.С., Соловьева А.Б.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва*

E-mail: zapadi@polymer.chph.ras.ru

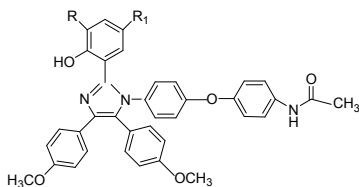
Полилактиды (ПЛА) являются одними из наиболее перспективных для имплантологии полимерами, благодаря исходной биосовместимости, способности к биодegradации и элиминированию из организма естественным путём (цикл Кребса), а также возможное получение из возобновляемых природных источников. Контролируемое изменение физико-механических свойств биоразлагаемых полимеров на основе ПЛА может быть достигнуто направленной химической модификацией концевых гидроксильной и карбоксильной групп введением полимеризационноспособных фрагментов с последующей фото-/термополимеризацией.

Ранее нами были получены акриловые производные ПЛА в растворе хлористого метилена при комнатной температуре. Целью данной работы является синтез акрилового производного ПЛА в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволяет избежать необходимость ингибирования системы и трудо-/энергоёмкую стадию удаления растворителя из реакционной смеси. Модификацию концевых функциональных групп проводили по реакции уретанообразования взаимодействием ПЛА с изофорондиизоционатом (ИФ) и монометакриловым эфиром этиленгликоля (МЭГ) в присутствии оловоорганического катализатора. Степень модификации регулировали, меняя соотношение реагентов и определяли ИК-спектроскопией и гелепроникающей хроматографией (ГПХ). Двукратный избыток ИФ и МЭГ увеличивает выход метакрилового производного ПЛА с 20 до 65%, а выход диметакрилатов – побочных продуктов реакции модификации, с 1 до 6.5%. Установлено, что при фотоотверждении модифицированного ПЛА диметакрилаты выступают в роли сшивающих агентов, способствующих получению сетчатого полимера. Таким образом, изменение соотношения исходных реагентов реакции модификации ПЛА в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>, позволяет менять степень сшивки и плотность материала, а значит и физико-механические свойства полимера, получаемого при фотоотверждении модифицированного ПЛА.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ТЕТРААРИЛИМИДАЗОЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ УФ – ОТВЕРЖДЕНИЕМ

Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Любимов А.В., Любимова Г.В.,  
Шиенок А.И., Кольцова Л.С., Мардалейшвили И.Р., Зайченко Н.Л.  
*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*  
E-mail: zaina@polymer.chph.ras.ru

Изучены спектрально-люминесцентные свойства новых тетраарилимидазолов в растворах и полимерных пленках, полученных фотополимеризацией различных акриловых олигомеров. Эти соединения имеют реакционноспособные группы, по которым они могут быть шиты с другими люминофорами, так как конечной целью работы является синтез и исследование молекул, характеризующихся множественной люминесценцией. На базе молекул с множественной люминесценцией в дальнейшем планируется создание полимерных материалов, обеспечивающих переключение люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения и (или) систем, являющихся источником белого света.



Интенсивность люминесценции соединения (1) во всех матрицах существенно выше, чем соединения (2). В случае тетраарилимидазола (1) наблюдается только 1 полоса люминесценции с максимумом при 470 нм (синяя), интенсивность которой сильно увеличивается в полимерных матрицах, содержащих спиртовые группы. В случае тетраарилимидазола (2) наблюдается основная зеленая люминесценция с максимумом при 530-550 нм и появляются дополнительные полосы эмиссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00959).

## ОЛИГОДИЕНУРЕАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО КАУЧУКА ПОВЫШЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Медведев В.П.<sup>1</sup>, Ваниев М.А.<sup>1</sup>, Сакибаева С.А.<sup>2</sup>, Ковалева А.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, Россия*

<sup>2</sup>*Южно-Казахстанский государственный университет им. Ауэзова,  
г. Шымкент, Республика Казахстан  
E-mail: anastasiya2301@mail.ru*

Все возрастающие современные требования к комплексу физико-механических и эксплуатационных характеристик олигодиеуретанов из олигомерных композиций для эластичных покрытий вызывают необходимость проведения исследований, направленных на поиск новых олигомерных каучуков в качестве связующих и разработку рецептур, обеспечивающих более высокий уровень прочностных свойств эластомеров. Одним из путей решения задачи получения материалов из олигомерных композиций с улучшенными механическими и эксплуатационными показателями является использование в качестве связующего олигомерного гидроксилсодержащего бутадиенового каучука повышенной функциональности, что обуславливает возможность улучшения структуры вулканизационной сетки и повышения плотности сшивания.

В работе представлены результаты исследования и разработки композиций на основе олигомерного бутадиенового каучука, отличающегося функциональностью по гидроксильным группам в пределах 2.4 – 2.6 и отверждаемого по схеме уретанообразования.

Исследовано влияние полимерных модификаторов, пластификаторов, функциональных добавок, соотношения реакционноспособных групп и на основании полученных результаты сформулированы принципы формирования рецептур композиций для эластомерных покрытий с более высоким комплексом прочностных свойств.

Исследования выполнены в рамках Государственного гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан №ГФ4/1529 (2015-2017гг.).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТВЕРЖДАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Медведев Г.В., Ваниев М.А., Медведев В.П., Гусев Д.О., Новаков И.А.  
*Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, Россия  
geormail@gmail.com*

Эксплуатационные свойства синтетических покрытий зависят от физико-химической структуры исходных олигомеров и способов их отверждения. Уровень показателей может значительно изменяться и в зависимости от компонентного состава композиции, что связано со свойственным химии полиуретанов многообразием химических превращений, а именно - с образованием уретановых, мочевиновых, аллофанатных и др. связей. Кроме того, различие может быть обусловлено параметрами сформировавшейся после отверждения структуры (соотношением гибких и жестких блоков, концентрацией поперечных связей, величинами молекулярных масс отрезков цепи).

Цель работы состоит в разработке полиуретановых спортивных покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами.

Изучено влияние соотношения реакционноспособных групп исходных компонентов и выявлена взаимосвязь рецептурного состава уретанообразующей композиции с упруго-релаксационными свойствами спортивных покрытий на основе различных гидроксилсодержащих низкомолекулярных каучуков. Методами динамического механического и термомеханического анализа исследованы в широком температурном диапазоне динамические упруго-гистерезисные показатели полиуретановых материалов, определены температуры стеклования.

Установлено, что у полиуретанов на основе олигодиедиола ПДИ-1К при соотношениях NCO:OH = (0.8-1.8):1 температура стеклования находится в диапазоне от -84.6 до -90.4°C, а для образцов на основе простого полиэфира Лапрол 5003 и его смеси с Лапролом 373 она составляет -50.9 и 8.2°C, соответственно. Проведенные исследования позволили выявить материалы, перспективные для эксплуатации в северных регионах.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/ПЧ.

## СМЕСИ ОЛИГОИЗОЦИАНАТОВ В ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ПО МЕТАЛЛУ

Милославская В.В.<sup>1,2</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*

<sup>2</sup>*ЗАО НПК ЯрЛИ, Ярославль, Россия*

E-mail: miloslavskaya-v@mail.ru

Водоразбавляемые материалы на основе гидроксилсодержащих акриловых дисперсий и олигоизоцианатов являются одним из перспективных направлений в лакокрасочной промышленности. Очевидное преимущество данных материалов заключается в их минимальном уровне выбросов в атмосферу. Цель работы заключается в выборе оптимальной комбинации разных типов олигоизоцианатов и их количества для получения необходимых эксплуатационных свойств покрытий по металлу. Исследовались смеси немодифицированного («гидрофобного») олигоизоцианата (ГИ) с иономодифицированными высоковязким (ВВИ) и низковязким (НВИ) олигоизоцианатами [1]. Для сформированных покрытий были определены температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а также проведены исследования степени сшивки по содержанию гель-фракции, определенной методом экстракции и адгезии электрохимическим отрывом. По результатам исследований температуры стеклования покрытий и значения содержания гель-фракции при использовании смесей ВВИ/ГИ и НВИ/ГИ достаточно близки. При определении адгезии методом электрохимического отрыва лучшие результаты наблюдаются при использовании смеси НВИ/ГИ, что возможно объясняется меньшим размером частиц дисперсной фазы при формировании покрытия с использованием низковязкого изоцианата. Установлены необходимые соотношения изоцианатов для формирования полимерных покрытий с максимальной сплошностью.

1. V. Miloslavskaya, E. Moskalenko, E. Indeikin «Combination of isocyanates with hydroxyl-functional polyacrylate dispersion», журнал «Farby I Lakiery» 2014, № 6, p. 3-6.

## ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГБУТАДИЕНЫ И ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА СШИТЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

Минеева Н.С., Соловьев М. Е., Шевалдина Ю. М.,  
Хмелевская Ю.А., Данилова А.С.

*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия*

E-mail: [lydm@mail.ru](mailto:lydm@mail.ru), [shevaldina.july@yandex.ru](mailto:shevaldina.july@yandex.ru)

Полифункциональные олигобутадиены (ПФОБД) формируют сетчатые структуры с уникальным комплексом свойств, позволяющих применять их в качестве покрытий по металлу, древесине, катодорезных лакокрасочных материалов, композиций с пониженной горючестью, бактерицидной стойкостью и способностью к биodeградации. Наличие в олигомерной цепи ПФОБД реакционноспособных функциональных групп и двойных связей обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла или структурирующих агентов, способных взаимодействовать с функциональными группами. Научный интерес представляет исследование пленкообразования (ПО) ПФОБД современными перспективными отвердителями кислотного типа (ОКТ). Свойства сетчатых полимеров сильно изменяются от типа поперечных связей, которые оказывают влияние на уровень межмолекулярных взаимодействий и локальную подвижность молекул, что влияет на эксплуатационные свойства. Экспериментальное исследование влияния кислот на свойства отвержденных ПО весьма затруднительно. В результате проведенного исследования методом молекулярно-динамического моделирования о влиянии различных ОКТ на локальную подвижность сшитых ПФОБД установлено, что сшивание ПФОБД закрепляет межмолекулярные взаимодействия функциональных групп и углеводородных фрагментов цепи, прилегающих к поперечной связи. Молекулярная подвижность звеньев полимера уменьшается, но степень изменения зависит от типа сшивающего агента. Наилучшая подвижность молекул достигается при сшивании по эпоксидным группам ортофосфорной и борной кислотами. На основании полученных результатов этот метод сшивания рекомендуется к практическому применению при создании композиций целевого назначения с улучшенными свойствами.

## STRUCTURE AND MOLECULAR MOBILITY OF VULCANIZED GRIDS OF POLYSULFIDE OLIGOMERS

Minkin V.S.<sup>1</sup>, Khakimullin Yu.N.<sup>1</sup>, Sukhanov P.P.<sup>1</sup>, Zaikov G.E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

E-mail: yerus@yandex.ru; paulpost3@yandex.ru

<sup>2</sup>*Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The molecular mobility in the vulcanizates of liquid thiokols, hardened by various agents, has been studied by nuclear magnetic resonance method in a wide temperature interval.

It is found the influence of the vulcanizing agents nature and of the structure of vulcanized grids on the character of molecular movement in the polysulfide oligomers vulcanizates. It has been established the correlation of effective ( $H_{\text{eff}}$ ) and chemical ( $H_{\text{chem}}$ ) grids' densities of vulcanized thiokol hermetics with parameters of their nuclear magnetic resonance spectra. The influence of the nature of a vulcanizing agent on the formation of vulcanized grids of polysulfide oligomers (PSO) has been discussed too.

The comparison of temperature dependences of NMR line width for initial polysulfide oligomer and its vulcanizates shows that in the vulcanization process the appreciable braking of macromolecule movements in a sample takes place. It is connected not only with decrease of ability to conformation transformations, but also with large times of relaxation of separate kinetic units. Usually the beginning of segmental movement in polymers is defined by the temperature of sharp narrowing of NMR line width ( $T_g^n$ ). The experimentally found meanings of  $T_g^n$  depend on a type of vulcanize agent and its dosage.

From the temperature dependences of NMR spectra in the field of sharp narrowing of absorption line width  $\Delta H$  the times of correlation of molecular movement  $\phi_c$  were calculated. The found dependences of  $\lg \phi_c$  from  $1/T^\circ$  have appeared as for the initial polysulfide oligomers, linear, that is characteristic for flexible polymers. The meanings of activation energy of molecular movements (the beginning of movement of the basic circuits of macromolecules) has been found too. The energies of activation are close to those for initial oligomers. Thus the account of presence of a spectrum distribution of correlation times in vulcanizates would result in higher meanings of the found sizes of kinetic units, and their account on the most probable correlation time gives a little bit understated results.

At the same time, the character of dependence between  $T_g^n$  and  $H_{\text{eff}}, H_{\text{chem}}$  or the absence of the certain correlation between them can serve as a criterion for an estimation of relative uniformity of molecular nets of vulcanizates of PSO and of the presence of strong enough specific interactions in the system.



## ВЛИЯНИЕ ОТВЕРЖДАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ СИЛИЛИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Минсафина А.Г., Хакимуллин Ю.Н.<sup>1</sup>, Петлин И.А., Куркин А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «ПолиМикс Казань», Россия*

E-mail: [ilyapetlin@mail.ru](mailto:ilyapetlin@mail.ru)

Герметики на основе силилированных полиуретановых олигомеров бывают одно- и двухкомпонентными. Наиболее распространены однокомпонентные, отверждающиеся за счет гидролиза алкоксисилановых групп олигомера влагой воздуха с последующей конденсацией силанольных групп и образованием силоксановых связей. Отверждающая система для однокомпонентных герметиков состоит из входящего в герметизирующую пасту катализатора, ускоряющего процесс отверждения, либо системы катализаторов, каждый из которых ускоряет ту или иную стадию отверждения. Причем, как установлено, выбор соответствующего катализатора также влияет на свойства получаемых композитов [1].

Двухкомпонентные герметики состоят из герметизирующей и отверждающей паст. Последний содержит в своем составе воду, катализаторы. Было исследовано влияние содержания воды на свойства герметиков и установлено, что увеличение ее содержания закономерно снижает жизнеспособность композиций и позволяет получать более прочные и твердые герметики, в отличие от подобных однокомпонентных составов, что объясняется равномерным отверждением всего объема композиции и формированием более плотной сшивки. Также установлено, что повысить плотность сшивки и уменьшить время отверждения герметиков можно используя структурирующие агенты, к примеру, адгезионные добавки.

1. Петлин И.А., *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, Т. 17, с. 147-149.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТИПА ИДА

Молчанов Е.С.<sup>1</sup>, Ваганов Г.В.<sup>2</sup>, Юдин В.Е.<sup>2</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт, г. Москва, Россия;

E-mail: molchan\_n.f@mail.ru

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,

г. Санкт-Петербург, Россия

Полимерные материалы, армированные углеродными волокнами, или углепластики (УП) представляют перспективное поколение конструкционных материалов для разных областей промышленности. Существенным недостатком УП на основе традиционно используемых термореактивных эпоксидных связующих являются невысокие значения трансверсальной и сдвиговой прочности, особенно при отрицательных температурах.

Для решения этой проблемы получены УП на основе разработанного в ИВС РАН полиимидного связующего ИДА (ИмидДиАцетильный), способного длительно сохранять высокую работоспособность от -50 до 150°C. Связующее типа ИДА получено на основе диангирида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (диангидрид ДФО) и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ). Для получения УП изготовлены препреги методом электростатического напыления твердого порошкообразного связующего типа ИДА на углеродную ленту ЭЛУР П-0,08. Полученные препреги запрессовывались при 350°C в течение 60 минут.

Механические свойства УП на основе ИДА и углеродной ленты ЭЛУР

T, °C	G <sub>1С</sub> , Дж/м <sup>2</sup>	σ <sub>Б</sub> , МПа	E', ГПа
20°C	1233±63	1620±34	134±4.2
- 50°C	1185±45	1740±28	135±3.3
150°C	850±32	1120±17	122±2.8

Результаты механических испытаний (Таблица) полученных образцов УП демонстрируют высокие значения G<sub>1С</sub> и σ<sub>Б</sub>, которые сохраняющиеся в диапазоне от -50 до +150°C. Результаты исследований температурных зависимостей модулей упругости и потерь при сдвиге полученных УП показали, что температура стеклования образцов на основе ИДА равна 280°C, что значительно выше, чем у УП на основе эпоксидных олигомеров.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕХАНОСИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА И ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Момзяков А.А., Фадеева К.С., Дебердеев Р.Я.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический  
университет», Казань, Россия  
E-mail: alex-m-v@yandex.ru*

Основываясь на работах ученых ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, работавших в прошлом веке над физической модификацией полимерных материалов и синтезом органических соединений путем комплексного воздействия деформации сдвига и высокого давления, разработана технология механохимического синтеза термостойких диэлектрических суперконструкционных олигомеров длительного срока эксплуатации на примере полифениленсульфида (ПФС) с молекулярной массой (до 7000 г/моль). Синтез осуществлен на аппарате экструзионного типа, обеспечивающем стадии смешения, диспергирования, диффузии одного компонента через слой образующегося продукта ко второму реагенту, протекающей по модели, описанной Яндером. Процесс осуществляется следующим образом: порошкообразный парадихлорбензол с температурой плавления  $T_{пл} = 53^\circ\text{C}$  в материальном цилиндре аппарата, играющего в нашем случае роль реактора, взаимодействует с порошкообразным сульфидом натрия ( $T_{пл} = 1176^\circ\text{C}$ ). Обязательным условием механосинтеза твердых по агрегатному состоянию веществ является пластичность одного из материалов, т.е.  $T_{пл1} < T_{пл2}$ .

Исследования кинетики твердофазного синтеза олигомерного ПФС показали, что скорость реакции зависит от скорости диффузии реагентов через слой образующегося на поверхности двух фаз продукта. В случае твердофазного химического взаимодействия наиболее применим термин «степень превращения», так как понятие концентрации не имеет смысла. Роль лимитирующей стадии в твердофазных процессах могут играть следующие стадии: зародышеобразования, кинетическая стадия, либо диффузионная.

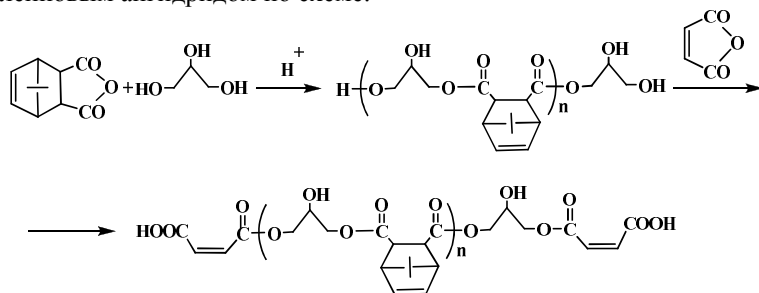
**НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АНГИДРИДА  
БИЦИКЛО [2,2,1]-ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ,  
ПРОПАНТРИОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА**

Мустафаев А.М.<sup>1</sup>, Исмаилова Р.И.<sup>1</sup>, Гусейнов И.А.<sup>1</sup>, Кахраманлы Ю.Н.<sup>2</sup>,  
Бабанлы Б.Н.<sup>2</sup>, Ищенко Н.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана,  
г. Сумгайыт, Азербайджан E-mail: ipoma@science.az*

<sup>2</sup>*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и  
Промышленности, г. Баку, Азербайджан*

В данной работе приводятся результаты синтеза и исследований некоторых закономерностей образования новых ненасыщенных полиэфирмалеинатов на основе ангидрида бицикло [2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, малеинового ангидрида и пропантриола. Взаимодействием ангидрида двухосновных кислот с пропантриолом синтезируются сначала полиэфиры содержащие только гидроксильные группы, затем полученный олигоэфир взаимодействует как олигодиол с малеиновым ангидридом по схеме:



Показано, что ненасыщенные полиэфирные смолы, содержащие малеиновые фрагменты на концах молекул, образуют при отверждении со стиролом в окислительно-восстановительной иницирующей системе композиции с повышенными физико-механическими показателями. Для получения на основе синтезированных ненасыщенных полиэфиров полимерных материалов с повышенными адгезионными характеристиками, химической и термостойкостью их модифицировали эпоксидной смолой ЭД-20. Для приготовления эпоксиполиэфирных композиций использовали ненасыщенные полиэфиры, смолу ЭД-20, стирол, малеиновый ангидрид и перекись бензоила. Совместимость компонентов смесей дает возможность варьировать эти свойства в широких пределах путем изменения соотношения компонентов композиции.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ДИМЕТИЛГИДАНТОИНОВОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Мухаметова А.М., Строганов В.Ф.

*Казанский государственный архитектурно-строительный  
университет, Казань, Республика Татарстан, Россия*

E-mail: aminysia@rambler.ru

Требования по повышению экологичности лакокрасочных материалов стимулируют интерес и развитие исследований по разработке защитных полимерных покрытий на основе водорастворимых полимеров. В этой связи являются актуальными исследования по модификации эпоксиаминных композиций на основе водорастворимой диметилгидантоиновой смолы с целью определения эффективных методов регулирования упруго-деформационных и адгезионных характеристик получаемых полимеров.

Предложены варианты олигомер-полимерной модификации эпоксидно-гидантоиновой смолы хлорсульфированным полиэтиленом и нефтеполимерной смолой, позволяющие получать технологичные, стабильные водосодержащие композиции для пропитки бетонных поверхностей. В результате проведенной модификации повышается не только жизнеспособность композиций, но и увеличивается молекулярная подвижность полученных полимеров, их прочность на разрыв и адгезия к бетонным поверхностям. Молекулярная подвижность в достаточно сложных модифицированных олигомер-полимерных эпоксидных системах подтверждена данными ядерно-магнитного резонанса по изменению времени релаксации ( $T_2$ ).

Полученные композиции испытаны при пропитке бетонов марок В25 и В40. Установлено, что за счет большей глубины проникновения композиции 25-30 мм, увеличения адгезии, за счет введения полярных модификаторов, обеспечивается увеличение прочности и истирания поверхности пропитанных бетонов на 15-20%.

Работа выполнена при поддержке гос. задания Минобрнауки проект №1661.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИСИЛОКСАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДОБАВКАМИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА

Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

E-mail: olikhova@gmail.com

Создание эпоксикремнийорганических композиций – известный способ модификации свойств обоих типов полимеров, направленный на устранение имеющихся недостатков и придание им новых свойств. Повышение деформационной теплостойкости и термостабильности эпоксидных олигомеров, образующих при отверждении высокопрочные, химически стойкие материалы с низкой усадкой, возможно при введении в состав композиции кремнийорганических соединений различной природы. Однако, зачастую, эпоксикремнийорганическим материалам присущи высокие внутренние напряжения, препятствующие созданию материалов, способных эффективно сопротивляться ударным нагрузкам.

Разработанная ранее [1] эпоксисилоксановая композиция горячего отверждения на основе эпокситрифенольной смолы ЭТФ, смесового аминного отвердителя и полифенилсилоксана, содержащего гидроксильные группы, обладает высокими прочностными свойствами, однако недостаточным временем жизнеспособности и высокой вязкостью.

Было предложено заменить часть смолы ЭТФ (10-25 масс. ч.) на бифункциональный олигомер, содержащий концевые эпоксидные группы. Это позволило снизить вязкость композиции, увеличить время ее жизнеспособности, облегчить смешение твердого полифенилсилоксана с эпоксисодержащими компонентами, понизить внутренние напряжения в модифицированной композиции в 1.5-2 раза, а также направленно регулировать образование пространственной сетчатой структуры в процессе отверждения.

В результате предложенной модификации получены материалы, обладающие повышенными разрушающим напряжением при изгибе (на 25-40%) и ударной вязкостью (на 10-15%) при незначительном снижении теплостойкости (на 3-5°C).

1. Эпоксисилоксановая композиция с повышенной деформационной теплостойкостью и улучшенными деформационно-прочностными свойствами / Ю.В. Олихова [и др.]. Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №7. С. 7–11.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИАНИЛИНА В КАЧЕСТВЕ ОБОЛОЧКИ КЕРНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

Пугачева Т.А., Курбатов В.Г.

*Ярославский государственный технический университет,*

*Ярославль, Россия*

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является нанесение на металлические поверхности лакокрасочных покрытий. Однако многие противокоррозионные пигменты содержат тяжелые металлы, такие как свинец, хром, стронций, которые обладают достаточно высокой токсичностью. Такие пигменты могут быть созданы с использованием проводящих полимеров и, в частности, полианилина (ПАНИ) [1, 2].

Керновые пигменты были получены окислительной полимеризацией анилина в присутствии выбранных ядер керновых пигментов. В качестве ядер керновых пигментов использовались каолин, бентонит, тальк, слюда. Допирующими агентами выступали серная, фосфорная и соляная кислота.

Показано, что маслосмкость керновых пигментов с оболочкой из ПАНИ возрастает с увеличением его содержания. Отмечено, что кислота-допант, используемая при синтезе, незначительно влияет на маслосмкость. Более существенное влияние на данный показатель оказывает выбранное ядро. Для некоторых субстратов наблюдается экстремальная зависимость маслосмкости от содержания ПАНИ.

Плотность керновых пигментов, при прочих равных условиях, тем выше, чем выше плотность оболочки образующейся на поверхности ядра. Плотность ПАНИ можно выстроить в следующий ряд: ПАНИ, допированный серной кислотой > ПАНИ, допированный фосфорной кислотой > ПАНИ, допированный соляной кислотой. При увеличении содержания доли ПАНИ в керновом пигменте, плотность частиц уменьшается.

Кислота-допант приводит к изменению содержания ПАНИ на поверхности частиц кернового пигмента. Наибольшее содержание ПАНИ наблюдается при использовании в качестве допанта серной кислоты.

1. Kawata K., Gan S.-N., Ang D., Sambasevam K., Phang S.-W., Kuramoto N. // Polymer composition, 2013. Vol. 34. P. 1884.

2. Курбатов В.Г., Индейкин Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017. Т. 53. № 2. С. 204.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОШУМОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Рыжкина А.А., Ваниев М.А., Кочнов А.Б., Медведев В.П., Новаков И.А.  
*Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, Россия*  
E-mail: aliona.ryzhkina@mail.ru

Термошумоизоляционные полимеры, применяемые в автомобилестроении, должны быть устойчивы к температурным, механическим и вибрационным нагрузкам. Правила ЕЭК ООН № 118 существенно ограничивают выбор материалов для термошумоизоляции моторного отсека с точки зрения противопожарных свойств. В этой связи, цель данной работы заключалась в создании технологичной двухупаковочной пенополиуретановой (ППУ) композиции, предназначенной для термошумоизоляции моторных отсеков автобусов с газомоторными двигателями.

В качестве объектов исследований использовали полиол, содержащий 13% атомов фосфора и 8.5% гидроксильных групп, выполняющий роль антипирирующего компонента и агента разветвления цепи. Индивидуальное использование фосполиола (ФП) ограничивается его стоимостью и неудовлетворительными физико-механическими характеристиками получаемых ППУ. По этой причине были исследованы комбинации ФП с олигопропиленоксидами с различной молекулярной массой и функциональностью.

Установлено, что прочность при 10% сжатии прямо пропорциональна содержанию фосполиола и составляет величины порядка 0.5 – 1.1 МПа. Проведенная оценка противопожарных свойств путем определения кислородного индекса (КИ) и группы горючести позволила установить, что КИ полученных ППУ находится в интервале 22.5 – 30 об.%. При этом, модификация борной кислотой обеспечивает повышение КИ материала на 2 единицы. Выявлены условия, при которых ППУ соответствуют требованиям категории ПВ-0 (высшая стойкость к воздействию пламени).

Приведены результаты термоокислительного старения при 100°C в течение 360 ч, свидетельствующие о том, что показатель прочности ППУ при 10% сжатии после такой экспозиции практически не изменяется.

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № НК 15-03-00437.



## ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИЕ ОЛИГОБОРСИЛАЗАНЫ И КЕРАМИКА SI-B-C-N НА ИХ ОСНОВЕ

Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Тимофеев П.А., Кузнецова М.Г.,  
Драчев А.И., Тимофеев И.А., Дугин С.Н., Гуркова Э.Л.  
*АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия*  
E-mail: djiolta@mail.ru

В работе рассмотрены особенности получения олигоборорганосилазанов (**ОБОС**) путем взаимодействия амминборана  $\text{-BH}_3\cdot\text{NH}_3$  (АБ) с азотсодержащими соединениями кремния: органоциклосилазанами-  $[\text{R}^1\text{MeSi-NR}^2]_n$ , где  $n = 3,4$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{H}$ ; гексаметилдисилазаном-  $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{-NH}$ ; олигоорганосилазанами-  $\text{H}_2\text{N}\{[\text{MeR}^1\text{SiNH}]_a[\text{R}^2\text{Si}(\text{NH})_{3/2}]_b\}_c\text{MeR}^1\text{SiNH}_2$ , где  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = 0, \text{Vin}$ ; аminosиланами:  $\text{HSi}(\text{-NR}^1)_3$ , где  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$ .

Установлено, что для полученных **ОБОС** характерно повышение термоокислительной стабильности при соотношении Si/B менее 3. При этом отсутствуют различия в характере изменений кривых ТГА в аргоне и на воздухе в интервале температур 20-1100°C. Кривые ТГА полностью совпадают.

В присутствии в структуре **ОБОС** винильных и гидридных групп АБ выступает в качестве катализатора их взаимодействия. При этом активизируются процессы полимеризации, сопровождающиеся резким увеличением молекулярной массы. В процессе реакции при высоком содержании бора наблюдается его присоединение к атому углерода при кремнии винильной группы. Указанный механизм реакции протекает наряду с основным процессом взаимодействия исходных реагентов, а именно: с участием ВН и NH групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ .

Квазикристаллическая керамика, полученная пиролизом **ОБОС** с винильными и гидридными группами при кремнии в интервале температур 850 - 1500°C последовательно превращается в керамику **SiBCN**. При 1500°C ИК-Фурье спектроскопия содержит полосы поглощения связей Si-C и B-N, которые характерны для керамики карбида кремния и нитрида бора, а характерные полосы поглощения связи Si- N нитрида и карбонитрида кремния отсутствуют.

Исследования **ОБОС** проводили методами ТГА, ДТА; спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ; ИК-спектроскопии. Морфологию поверхности, элементный состав керамики исследовали методами SEM и рентгеновского микроанализа.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Сенчихин И.Н.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>,  
Харитоновна Е.В.<sup>1</sup>, Ролдугин В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия*  
E-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Проблема создания композиционных наноматериалов является в настоящее время одной из центральных для коллоидной и супрамолекулярной химии. Использование в композитах наноразмерных компонентов позволяет придать им уникальные свойства и улучшить эксплуатационные характеристики, что открывает перед этими материалами широкие перспективы практического использования. Как можно судить по имеющейся периодической литературе, этой проблемой занимается большое число исследовательских групп. Разнообразие исследований порождено не только их большой практической значимостью, но и многочисленностью проблем, возникающих при создании наноконпозиционных материалов. В настоящей работе на примере дианового (ароматического) и алифатического полифункционального эпоксидных олигомеров (ЭО), а также их смесей рассмотрен синтез устойчивых наночастиц серебра в жидких эпоксидных системах без использования дополнительно вводимых восстановителей. Предложенный способ синтеза позволяет получать новые наноконпозиции, факт образования которых был подтвержден методами динамического светорассеяния и УФ-видимой спектрофотометрии. Оценены размеры наночастиц и их относительная численная концентрация в системах с различным содержанием алифатического ЭО и прекурсора металла в системе. Рассмотрены временная и температурная стабильность полученных систем, предложен возможный вариант механизма восстановления серебра. В результате отверждения полученных композиций алифатическим олигоамином получены пространственно-сшитые наноконпозиции, определены их температура стеклования, термостабильность, и рассмотрены их структурные особенности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-08-00630).

## ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ НАДЕЖНОСТЬ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РЕЗИНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Сербин С.А., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М.  
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия*  
E-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

Эффективным способом повышения качества дорожных битумов является регулирование их свойств при использовании олигомеров, модифицированной резиновой крошки, полученной из отработанных автомобильных покрышек, и вторичного полимерного сырья. Основным недостатком производства резиномодифицированных вяжущих является сложность технологии совмещения компонентов. Для улучшения совмещения резиновой крошки и битумного вяжущего в работе использовали глицидилсодержащие полиэферы и полиолефиновый модификатор на основе вторичного сырья. Такая композиция характеризуется наличием значительного количества ненасыщенных связей, свойственных резинополиолефиновым соединениям. За счет потенциала этих связей происходит активное взаимодействие модифицированной резиновой крошки со структурообразующими битумными частицами, главным образом асфальтенами ароматических соединений, с изменением коллоидной структуры вяжущего. Экструзией были получены гранулированные суперконцентраты на основе модифицированной резиновой крошки и вторичного сырья для асфальтобетонных смесей [1].

Преимущества резиномодифицированных битумных вяжущих:

- повышение пенетрации при 25 и 0°С на 20 и 25% соответственно, характеризующей пластичность материала;
- улучшение смачивания резиновой крошки битумным вяжущем, что предотвращает возникновение различных дефектов в межфазных слоях;
- повышение температуры размягчения на 14°С, что позволяет увеличить температурный интервал эксплуатации резиномодифицированных битумных вяжущих.

Экологическая составляющая: при укладке 100 км асфальтобетона утилизируется порядка 750 тыс. отработанных шин.

1. *Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Аристов В.М., Сербин С.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 8. С. 50-53.*

## РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Сидоренко Н.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,*

*Волгоград, Россия,*

E-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Абсолютное большинство фотополимеризующихся композиций (ФПК), применяемых в промышленности на территории России, представляет собой смеси олигомерных и мономерных (мет)акрилатов. Возможность направленного изменения свойств получаемых материалов при этом ограничивается чрезвычайно узким ассортиментом отечественных реакционноспособных в условиях радикальной фотополимеризации соединений, удовлетворяющим современным требованиям (низкая летучесть, минимальный запах и т.д.). Принимая во внимание специфику катионной фотополимеризации (отсутствие ингибирования кислородом воздуха; протекание процесса по механизму роста живых цепей), а также сравнительно большую номенклатуру отечественных эпоксидных смол и глицидиловых эфиров, представлялось целесообразным рассмотреть возможность разработки реакционноспособных в условиях катионного фотоиницирования композиций на основе эпоксидных олигомеров.

Проведенные исследования позволили создать ФПК, на основе которых реализуемо ускоренное получение материалов (под действием полного спектра источника ДРТ-400 или аналогичных) с прочностью при разрыве до 70-75 МПа. Кроме того, показано, что использование отечественных эпоксидных олигомеров на основе бромированного бисфенола А в сочетании с хлорсодержащим диглицидиловым эфиром позволяет получать материалы пониженной горючести (кислородный индекс 27-27.5; группа горючести ПВ-0).

Выявлены основные особенности фотополимеризации композиций.

## СВЯЗЬ ТИКСОТРОПНЫХ И ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ

Соковнин О.М., Загоскин С.Н.  
ООО «ОЛНИ», г. Киров, Россия,  
E-mail: osokovnin@mail.ru

Одной из важнейших характеристик олигомерных жидких систем (лакокрасочные материалы, грунтовки, связующие и др.) являются их реологические свойства, в частности, тиксотропия. Основным методом определения тиксотропии служит петлевой тест (loop test) – линейное повышение скорости сдвига в реометре CR-типа с последующим обратным её снижением и получение, таким образом, верхней и нижней ветвей кривой течения, образующих гистерезисную петлю.

В работе предлагается из амплитудной гистерезисной петли, соответствующей полному разрушению надмолекулярной структуры олигомерной системы, определять её вязкоупругие свойства: время релаксации, динамический модуль и составляющие его модули упругости и потерь, а также угол смещения напряжений и деформации.

Принимается, что напряжение сдвига верхней кривой течения  $\tau_{in}$  пропорционально динамическому модулю  $G$ , а нижней кривой течения  $\tau_{st}$  при *полном* разрушении структуры среды – модулю потерь  $G''$

$$\tau_{in} = \varepsilon G = G^*, \quad (1)$$

$$\tau_{st} = \varepsilon G'' = G''^*, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – деформация,  $G^*$ ,  $G''^*$  – относительные динамический модуль и модуль потерь.

Из (1), (2) находится относительный модуль упругости  $G'^*$

$$G'^* = (G^{*2} - G''^{*2})^{1/2}, \quad (3)$$

и определяется значение времени релаксации

$$\lambda = 1/\omega_{|G^* = G''^*}. \quad (4)$$

Затем вычисляются фактические значения динамического модуля  $G(\omega)$ , модулей потерь  $G''(\omega)$  и упругости  $G'(\omega)$  и угол смещения  $\delta(\omega)$

$$G(\omega) = \tau_{in} / \omega \lambda, \quad (5)$$

$$G''(\omega) = \tau_{st} / \omega \lambda, \quad (6)$$

$$G'(\omega) = [G(\omega)^2 - G''(\omega)^2]^{1/2}, \quad (7)$$

$$\delta(\omega) = \arctg [G''(\omega) / G'(\omega)]. \quad (8)$$

Здесь угловая скорость (частота деформации)  $\omega$  равна скорости сдвига  $\gamma$ , т.к. при скорости вращения  $\omega$  и радиусе  $R$  линейная скорость среды в ротационном реометре  $v = \omega R$ , а скорость сдвига  $\gamma = \partial v / \partial R = \omega$ .

Полученные результаты сравниваются с экспериментальными реологическими характеристиками олигомерных систем.

## СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ СЕТОК ГЕТЕРОЦЕПНОЙ БЛОКСОПОЛИМЕРНОЙ ПРИРОДЫ

Суханов П.П., Минкин В.С.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: paulpost3@yandex.ru

Анализируя литературные источники и собственные данные, полученные преимущественно методами радиоспектроскопии (ЯМР и ЭПР), авторы рассматривают особенности процессов структурирования (формирования связной структуры) полимерных сеток в полисульфидных, полиэпоксидных и полиуретановых промышленных олигомерах и композициях, инициируемых олигомер-полимерными превращениями в гетероцепной макромолекулярной среде в области золь-гель перехода.

Здесь по мере нарастания вязкости, гетерогенности и неравновесности реакционной среды происходит формирование реакционноспособных макроаддуктов с участием гетероатомов концевых реакционноспособных групп и подвижных (активных) атомов водорода (протонов) компонентов вулканизуемой смеси.

При взаимодействии образовавшихся аддуктов с гетероатомами основной цепи, объединяющими сополимерные блоки, значительно отличающиеся по гибкости, заметно возрастает вероятность распада скелетных гетероатомных связей. Реализация этой возможности, ограниченная по масштабам, не приводит к деструкции формирующегося полимера, но способствует преобразованию механизмов и частичному сдвигу равновесия процессов межмолекулярного взаимодействия и межцепного обмена в направлении дополнительного структурирования олигомеров путем параллельного формирования новых химических и физических связей.

Под химическим направлением дополнительного структурирования понимается сополимеризация более гибких блоков после их выхода из состава исходных сополимерных цепей в результате деструкции гетероатомных связей; последнее также приводит к сегрегации более жестких блоков, которую можно считать физическим направлением дополнительного структурирования.

Все это позволяет рассматривать гетероцепную полимерную сетку как продукт *структурно-динамического совмещения* (перемешивания) олигомера и отвердителя, который формируется благодаря участию последнего в реакциях межцепного обмена, в результате чего не сохраняются неизменными не только исходные *конформации*, но и *конфигурации* элементов гетероатомной сетчатой структуры.

## СИНТЕЗ «ОБРАТНЫХ» ФОРПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А., Слободинюк А.И.,  
Сеничев В.Ю., Кисельков Д.М., Истомина Т.С., Решетова Е.Н.  
*Институт технической химии Уральского отделения РАН,  
Пермь, Россия*  
E-mail: tvvz@mail.ru

Одним из перспективных направлений регулирования структуры и свойств уретансодержащих эластомеров (УСЭ) является использование для их синтеза смесей олигомеров. Традиционный двухстадийный способ получения полиуретанов и полиуретанмочевин включает в себя получение форполимеров – олигодиизоцианатов с концевыми изоцианатными группами и последующее отверждение их смесей низкомолекулярными диолами или диаминами.

Различие в реакционной способности олигодиизоцианатов приводит к неоднородной структуре полимерных цепей УСЭ.

В настоящей работе для получения УСЭ с уретановыми или уретанмочевинными жесткими блоками предлагается трехстадийный способ синтеза, включающий стадию синтеза «обратного» олигофорполимера с функциональными гидроксильными или аминными группами и последующую его реакцию с олигодиизоцианатами на основе олигомеров различного химического строения.

Таким образом, могут быть получены УСЭ с регулярной структурой полимерных цепей, в которых чередуются разные гибкие сегменты, соединенные одинаковыми жесткими блоками.

Изучена кинетика синтеза «обратных» олигофорполимеров и отработана технология их получения в лабораторных условиях.

Получен ряд УСЭ с регулярной структурой полимерных цепей. Продемонстрированы их преимущества по физико-механическим и термическим свойствам по сравнению с эластомерами, аналогичного химического строения, полученными двухстадийным способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края, проект № 16-43-590647.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТООТВЕРЖАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Тихомирова А.О.<sup>1,2</sup>, Костицын А.В.<sup>2</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет,  
Ярославль, Россия;*

<sup>2</sup>*ЗАО «НПК ЯрЛИ», Ярославль, Россия*

Email: tihomirovaann@mail.ru

УФ-отверждаемые композиции обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными органо- и водоразбавляемыми материалами. Одним из таких преимуществ является высокая скорость отверждения, позволяющая получать покрытия с высокими эксплуатационными свойствами за доли секунды.

Естественно, свойства сформированного покрытия, такие как адгезия и внешний вид определяются поверхностными свойствами материала, в частности соотношением поверхностной энергии субстрата и композиции. Необходимо отметить, что скорость установления равновесного поверхностного натяжения определяется диффузией компонентов в растворе, особенно это проявляется в случае смесей полимеров и олигомеров. Высокая скорость процесса формирования покрытий материалов УФ-отверждения часто приводит к снижению так называемого «открытого времени» покрытия до долей секунд, при котором происходит диффузия и ориентация поверхностно-активных групп. В этом случае становится важной оценка динамического поверхностного натяжения композиций при малых возрастах поверхности.

Были проведены исследования динамического поверхностного натяжения ненасыщенных олигомеров и их смесей с акриловыми мономерами различной функциональности и химической структуры методом максимального давления в пузырьке. При этом, особое внимание уделялось возрасту поверхности, соответствующему времени от нанесения покрытия до начала отверждения.

Получены закономерности влияния мономеров на динамическое поверхностное натяжение, и установлено, что смачивание подложки и выравнивание покрытия происходит при значениях поверхностного натяжения значительно превышающих равновесное.

Таким образом, при разработке УФ-отверждаемых композиций необходимо учитывать динамическое поверхностное натяжение при возрасте поверхности, равным «открытому времени».



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРНО-ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПОЛУЧЕНИИ «ХАФТ-ЛАКОВ» С ВЫСОКИМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Устиновская М.А.<sup>1</sup>, Шерстнева Н.Е.<sup>1</sup>, Апанович Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *ОАО «Котласский химический завод», Коряжма, Россия*

E-mail: maria.ustinovskaya@yandex.ru

Одной из отраслей лакокрасочной промышленности является производство лакокрасочных материалов для защиты консервной тары. При производстве крышек типа «твист-офф», «СКО-1-82» одной из задач является обеспечение адгезии внутреннего лакового покрытия к поливинилхлоридному уплотнительному компаунду.

Для этой цели используются так называемые «адгезионные лаки» («хафт-лаки»). В настоящее время, такие лаки получают на основе различных олигомеров в сочетании с поливинилхлоридом и сополимерами винилхлорида, и качество покрытий на основе таких систем напрямую зависит от совмещения олигомерно-полимерных структур, составляющих основу этих лаков.

В данной работе рассмотрены вопросы совместимости эпоксидно-фенолформальдегидных, эпоксидно-меламиноформальдегидно-олигоэфирных, эпоксидно-меламиноформальдегидно-олигоуретановых и олигоэфир-олигоуретановых систем с органоэфирами эмульсионного поливинилхлорида. При этом в качестве выходных эксплуатационных параметров для покрытий были выбраны как физико-механические свойства, так и стойкость к стерилизации в модельных средах.

Полученные в результате работы данные могут быть положены в освоение и внедрение данной технологии на российских предприятиях, специализирующихся на производстве лаков для консервной тары.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0167 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0167).

## ОЛИГОМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Хафизов В.А., Петрунина Е.С., Магсумова А.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технический университет  
им. А.Н.Туполева – КАИ, г. Казань, Россия,  
E-mail: ajzamags@mail.ru*

При разработке состава для пленочных связующих были поставлены следующие задачи: подбор марок смол, отвердителя, оптимального соотношения компонентов, входящих в состав связующего, а также изучение липкости и жизнеспособности, исследование реологических, теплофизических, физико-химических свойств высоковязких композиций в широком диапазоне температур. Для решения поставленных задач были проделаны следующие этапы: на основе смесей высокомолекулярных эпоксидных олигомеров: D.E.N.438, ЭХД, ЭТФ, УП643, ЭД8, ЭД10 и ЭД16, в различных пропорциях были приготовлены изучаемые композиции, реологические свойства которых были исследованы при различных температурах на ротационном динамическом реометре «Reostress 6000» фирмы «Haake» при постоянной скорости сдвига.

Температуру стеклования эпоксидных смесей определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на ТГ/ДСК-анализаторе «STA 449C Jupiter» («Netzsch») с низкотемпературной приставкой при  $T < 293$  К. Липкость составов в виде пленок оценивали на измерительном приборе, соответствующим стандартам GB/T 4852, JIS Z0237.

Анализ полученных результатов позволил определиться с составами, которые в последующем послужат основой для ПС, удовлетворяющими вышеуказанным требованиям: D.E.N.438-ЭД10 (50%-50%, 25%-75%); ЭХД-ЭД10 (50%-50%, 25%-75%); ЭХД-ЭД8 (50%-50%, 25%-75%).

Следующим этапом в работе был подбор отвердителя. Исследования процессов отверждения пленочных связующих на ДСК, а также изучение их жизнеспособности на динамическом механическом анализаторе DMA 242 («Netzsch») позволили остановить выбор на одном из аминных порошкообразных отвердителей. Липкость полученных составов с введением отвердителя увеличилась, но при этом составы отделялись от оснастки без потери массы связующего, что вполне удовлетворяет требованиям.

## ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Хозин В.Г., Абдулхакова А.А.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия*

E-mail: Khozin@kgasu.ru

Полимерцементный бетон занимает нишу между «чистым» цементным бетоном и полимербетоном. Он обладает более сложной структурой, которая формируется при отверждении смеси двух реакционно-способных систем: цементной и полимерной.

Полимерцементные композиции на основе различных полимеров известны в литературе и практике давно (Черкинский Ю.С., Соломатов В.К. и др.), однако их практические возможности раскрыты не полностью. Потенциальную перспективу в данном направлении имеют водно-дисперсные эпоксидные олигомеры, отверждаемые «холодными» отвердителями аминного типа. Эпоксидные полимеры обладают известным комплексом ценных свойств, а именно высокой прочностью, в том числе адгезионной, хорошей химической стойкостью. Главными преимуществами эпоксидных композиций является их водостойкость, даже при использовании водорастворимых аминных отвердителей и, безусловно, способность к разным способам модификации. После проведения ряда опытов в широком концентрационном диапазоне было исследовано влияние эпоксидной смолы на физико-механические характеристики и структурообразование полимерцементного композита. Установлено максимально-допустимое полимерцементное соотношение П/Ц=0.5. С помощью электронной микроскопии с элементарным анализом исследована структура полимерцементных композиций при П/Ц=0,5, в которой дисперсионной средой является эпоксидный полимер, а дисперсной фазой – цементный камень. Прочность этой полимерцементной композиции в 2.75 раз превосходит прочность “чистого” цементного камня. Также введение эпоксидного олигомера позволяет повысить износостойкость композита, а именно снижение истираемости и водопоглощения модифицированного цементного камня в 2-5 раз.

## ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ И ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ

Хомко Е.В., Дементьева М.А., Кузина Н.Г., Машляковский Л.Н.  
*СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург, Россия*  
E-mail: orgpokr@lti-gti.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию гидрофобных покрытий (Пк) обладающих повышенными водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии, обледенению, атмосферостойкостью, способностью к самоочищению и др. Гидрофобность лакокрасочного Пк определяется химическим составом наноразмерного приповерхностного слоя. Соответственно, для получения пленок с оптимизированными объемными и поверхностными свойствами можно использовать принцип саморасслаивания компонентов композиционного материала в процессе формирования Пк, что позволят вводить в композиции очень небольшое количество модификаторов для создания Пк с низкой поверхностной энергией.

В данной работе изучено влияние частично фторированных изоцианатных отвердителей (ФИО) на гидро-/олеофобность полиуретановых Пк на основе гидроксилсодержащих сополимеров и гексаметилендиизоцианат-биурета (ГДИ-биурета). ФИО синтезировали взаимодействием олигомерного фторированного спирта ( $M_n=500$ ) с ГДИ-биуретом в растворе о-ксилола при различном соотношении реакционных групп NCO:OH. В зависимости от соотношения реакционных групп при синтезе ФИО содержал от 1.2 до 12.5% масс фтора. Полиуретановые Пк из двухкомпонентных композиций на основе сополимера трифторхлорэтилена с виниловыми эфирами или акрилового сополимера, содержащих различное количество ФИО, и катализатор уретанообразования дибутилдилаурат олова (DBTDL), получали нанесением из раствора на металлические субстраты с последующим отверждением при 20°C. В зависимости от количества введенного ФИО Пк содержали от 0.7 до 5.4% масс. химически связанного с трехмерной матрицей фтора. Гидро-/олеофобность Пк исследовали путем измерения статических краевых углов смачивания Пк (и) водой и цетаном на установке Cruss DSA25 (с программой Advance). Установлено, что использование ФИО позволяет получать гидрофобные полиуретановые Пк ( $\theta = 105 - 108^\circ$ ) с хорошими физико-механическими свойствами при содержании фтора в Пк 1 – 2% масс. Поверхностная энергия Пк снижается до 12 мДж/см<sup>2</sup>.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Чалов Т.К., Ергожин Е.Е., Ковригина Т.В., Мельников Е.А.  
*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,  
 Алматы, Республика Казахстан  
 E-mail: kovriginatat@mail.ru*

Нами получены полифункциональные макросетчатые аниониты на основе эпоксиаминов. Сначала из анилина (А) или бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии NaOH при  $t = 50^\circ\text{C}$  в течение 6 ч синтезировали глицидиловые производные аминов (эпоксиамины). Затем проводили их поликонденсацию с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА при разных массовых соотношениях,  $t = 60-65^\circ\text{C}$  и  $\tau = 5-6$  ч, после чего реакционную массу отверждали при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 16-24 ч. В результате были получены новые аниониты А–ЭХГ–ПЭИ и БА–ЭХГ–ПЭИ пространственного строения, которые могут быть использованы в гидрометаллургии, для очистки сточных вод и т.д.

Основные физико-химические свойства полученных ионообменников приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Аниониты на основе	СОЕ <sub>НС1</sub> , мг-экв/г	V <sub>уд.</sub> , мл/г	Химическая устойчивость в растворах, %			Термическая устойчивость в воде, %
			5 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 н NaOH	10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
А–ЭХГ–ПЭИ	4.83	4.5	92.5	94.9	70.1	95.0
БА–ЭХГ–ПЭИ	8.95	5.7	97.9	98.7	72.0	94.1

Методом классической полярографии изучена сорбция ионов цинка. Установлено, что максимальная сорбционная емкость (СЕ) анионитов наиболее высока для ионита БА–ЭХГ–ПЭИ и составляет 418.4 мг/г. Оптимальным значением рН для извлечения ионитом А–ЭХГ–ПЭИ является 1.1, а БА–ЭХГ–ПЭИ – 5.6, в этих условиях СЕ равняется 418.4 и 379.2 мг Zn/г соответственно. Исследование кинетических свойств синтезированных анионитов показало, что равновесное состояние на ионите А–ЭХГ–ПЭИ достигается через 1 ч, а на ионите БА–ЭХГ–ПЭИ за 30 мин.

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИОКСИДЫ КАК НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ОЛИГОМЕРОВ

Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В., Лалаян В.М.,  
Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Скачкова В.К., Стегно Е.В.,  
Ткаченко Л.А., Берлин А.А.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
г. Москва, Россия,*

E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Олигомерную форму высокомолекулярных соединений традиционно связывают с полиуглеводородами и элементарноорганическими соединениями. Вместе с тем, существует широкий ряд неорганических низкомолекулярных полимеров, не содержащих углеводородных групп, рассмотрения которых, как нового класса олигомеров, ранее не проводилось.

К такому типу соединений следует, прежде всего, отнести широко распространенные в природе полимеры - полиоксиды, обладающие комплексом свойств, который делает их предпочтительными с точки зрения возможности широкого применения: негорючесть, высокая термическая и радиационная устойчивость, возможность синтеза в «мягких» условиях, чрезвычайно низкая упругость паров при высоких температурах, высокая химическая активность, экологическая безопасность и сырьевая доступность.

Другой особенностью неорганических полиоксидов, является, не присущая органическим и элементарноорганическим полимерам, планарная структура, определяющая свойства, отличные от свойств линейных и сшитых полимеров.

Очевидно, что наибольший интерес представляют «низкоплавкие» термопластичные полиоксиды с температурами размягчения и текучести, близкими к органическим полимерам. Такие олигомеры позволяют, применяя традиционные методы синтеза и переработки пластмасс, получение блочных полимеров, химическую модификацию органическими соединениями с образованием гибридов, смешение их расплавов с полиуглеводородами.

В литературе описан широкий ряд "низкоплавких" стекол различных составов, на основе базовых элементов: В, Р, Sn, Pb, Bi, V, Mn, оксофториды, обладающих  $T_{\text{разм.}} < 250^{\circ}\text{C}$ .

Нами проведены синтезы неорганических и гибридных олигомеров и полимеров на основе оксидов В, Р, Al, Sn, оксофторидов и получены

композиты с органическими полимерами, изучены их термические, релаксационные и механические свойства.

Основные результаты:

1. Разработаны методы "мягкого" синтеза ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) термопластичных полиоксидов бора, фосфора и их фторированных модификаций с  $T_g = 103 - 250^\circ\text{C}$ .
2. На основе оксидов бора, алюминатов и металлофосфатов получены неорганические и гибридные «смолы», использованные для получения блочных полимеров и армированных композитов.
3. Показана возможность химической модификации олигомеров с образованием гибридных ковалентных и комплексных полимеров.
4. Получены поликомплексы оксогидроксидов бора и металлофосфатов с широким рядом азотсодержащих соединений с образованием термо- и теплостойких поликомплексов. Проведены квантово-химические расчеты энергии взаимодействий в комплексах и компьютерное моделирование их пространственной структуры.
5. Обнаружен эффект ингибирования аминами поликонденсации оксогидроксидов бора и металлофосфатов, позволяющий регулирование свойств полимеров.
6. Получен новый тип смесевых композитов из расплавов неорганических олигомеров с полиуглеводородами с смешением на молекулярном и нано-уровнях.
7. Показана возможность получения гидrolитически устойчивых дисперсно-наполненных композитов со степенями наполнения  $\varphi = 0-0.9$ .
8. Обнаружен эффект волокнообразования полиоксидов в процессе литьевого формирования смесевых композиций, сопровождающийся существенным увеличением прочности композитов.
9. Обнаружено аномальное уменьшение вязкости расплавов смесей олигомера оксида бора с полиэтиленом и полипропиленом, объясняемая скольжением полиоксида планарной структурой на границе раздела фаз.
10. Установлено увеличение термоокислительной устойчивости полиэтилена в смесях с полиоксидом бора, как высокотемпературным антиоксидантом.
11. Обнаружена низкотемпературная карбонизация полиспиртов и целлюлозных волокон в смесях с оксогидроксидами бора и алюмофосфатом при  $T = 120-200^\circ\text{C}$ .
12. На основе неорганических связующих разработаны негорючие армированные материалы ( $d \geq 1$  мм), не выделяющие при термических воздействиях продуктов деструкции.  $T_{\text{формов}} = 20, 110^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ.ИИ. РАН.

## КАУЧУК И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ КАК АППРЕТИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ АРМИРУЮЩИХ СТЕКЛОВОЛОКОН

Шершнева И.Н., Шершнев В.А., Джардималиева Г.И.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: inetochka@mail.ru

Роль полимерных аппретов в формировании межфазного слоя велика: они многократно увеличивают площадь контакта волокнистого наполнителя со связующим, которая достигает  $600 \text{ мм}^2$  в  $1 \text{ мм}^3$  волокна, и обеспечивают взаимосвязь матрицы с наполнителем и эффективную передачу нагрузки от волокна к волокну через границу раздела.

Как показали исследования, использование в ПКМ карбоцепных полимеров в качестве поверхностных аппретов (бутадиен-нитрильный каучук (СКН) и поливиниловый спирт (ПВС)) позволяет увеличить прочностные характеристики композита, а также добиться следующих результатов:

- снизить уровень внутренних напряжений в межфазной зоне;
- заполнить аппретом все поверхностные дефекты, и тем самым повысить прочностные характеристики волокон наполнителя;
- за счет вытеснения из всех трещин и пор паров воды и пузырьков воздуха, адсорбированных поверхностью наполнителя, достигнуть полного смачивания аппретом поверхности армирующего волокна и тем самым улучшить взаимодействие компонентов КМ;
- создать на поверхности тонкую пленку аппрета, совместимую с матричным полимером.

Были изучены физико-механические характеристики облученных стеклопластиков на основе ПЭ-матрицы, предварительно аппретированных каучуком СКН. Испытания на растяжение моделей ПЭВД+СКН показали, что гамма-облучение и присутствие СКН в полиэтилене позволяет увеличить прочность полимера на 30% по сравнению с необлученными образцами. Модуль упругости увеличивается на 116% по сравнению с необлученным образцом.

Функциональные группы аппрета при контакте со связующим образуют демфирующий граничный слой, что приводит к увеличению ударной вязкости в 2 раза, а также к снижению водопоглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-01000 мол\_а.



# ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИКАРБАМАТА НА АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА

Шигапов М.Я., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А.  
*Казанский (Приволжский) федеральный университет,*  
*Казань, Россия*  
E-mail: marsel172@yandex.ru

Функционализированные хелатирующими группами гиперразветвленные полимеры могут являться основой перспективных модификаторов, которые позволят повысить коэффициенты концентрирования и избирательность промышленных сорбентов.

Разработана методика получения нового хемомодифицированного сорбента на основе цеолита NaX и нековалентно иммобилизованного гиперразветвленного ПЭПК [1, 2]. С целью оптимизации содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  на поверхности цеолита и улучшение его адсорбционных характеристик проведена предварительная активация поверхности цеолита 2М растворами NaOH и HCl по методике [3]. При кислотной активации цеолит обрабатывали раствором HCl, с получением образца HZ; щелочная активация проводилась обработкой NaOH, с получением образца OHZ; при кислотно-щелочной активации цеолит обрабатывали HCl, а затем NaOH, с получением образца OHNZ. При обратной последовательности получали образец HONZ.

Образцы хемомодифицированного сорбента OHZ-m и NZ-m обладают улучшенными сорбционными характеристиками по отношению к ионам Cu(II) в модельных растворах.

Значения параметров сорбции катионов Cu(II) из водных растворов цеолитом NZ и его модифицированными образцами –m ( $t_{\text{извлеч}} = 42$  часа,  $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \times 10^{-1}$  моль/л)

Сорбент	Активация пов-ти		R, %	CE, мг/см <sup>2</sup>	D	K <sub>D</sub>	S <sub>K</sub>
	I стадия	II стадия					
NZ	-	-	64.34	1.3812	0.694	2.264	0.31
NZ-m	-	-	<b>70.71</b>	1.4280	0.756	3.105	0.24
OHZ-m	NaOH	-	<b>68.93</b>	1.4073	0.741	2.886	0.26
HZ-m	HCl	-	57.08	1.3452	0.625	1.793	0.39
HONZ-m	NaOH	HCl	59.03	1.3682	0.643	1.837	0.37
OHNZ-m	HCl	NaOH	58.47	1.3503	0.637	1.812	0.37

1. Гатаулина А.Р., Журнал орг. химии, 2015, т. 51(10), с. 1529-1531.
2. Шигапов М.Я., Тез. XII конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 2015, с. 170-171.
3. W. Song, J. of Environmental Management, 2015, V. 162, p. 96-101.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ «ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – ТЕРМОПЛАСТ - ГЛИЦИДИЛОВЫЙ ЭФИР»

Широкова В.В., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А.

*Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, Россия, E-mail: njukta@inbox.ru*

Последние годы активное развитие получило применение фотоинициирования для получения материалов на основе эпоксидных олигомеров. Такие композиции обладают рядом преимуществ, по сравнению с двухкомпонентными составами эпоксидная смола – отвердитель. Однако, получаемые фотополимеризацией материалы являются хрупкими.

В литературе [1] описаны различные методы модификации эпоксидных смол, отверждаемых аминами, в том числе, с помощью термопластов. Кроме того, существуют работы [2], посвященные модификации эпоксидных смол, отверждающихся по классическому механизму полисульфоном. Вместе с тем, известно, что добавление в эпоксидные матрицы активных разбавителей глицидиловой природы позволяет получать более технологичные композиции с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Принимая во внимание вышеизложенное, а также в связи с отсутствием систематических исследований в области совместной модификации эпоксидных смол термопластами и глицидиловыми эфирами, целью работы являлось получение и исследование фотополимеризационноспособных композиций на основе трехкомпонентных систем «эпоксидная смола – полисульфон – глицидиловый эфир».

С помощью ротационной вискозиметрии установлено, что добавление 30% активного разбавителя к раствору полисульфона в эпоксидной смоле позволяет снизить вязкость композиции с 200 до 22-25 Па·с, что повышает технологичность формования покрытий.

Исследование физико-механических свойств отвержденных материалов на основе трехкомпонентных составов показало, что прочность композита при разрыве повышается с 25 МПа (для полимера чистой эпоксидной смолы) до 60 МПа; ударная вязкость увеличивается с 8 кДж/м<sup>2</sup> до 25 кДж/м<sup>2</sup> соответственно.

1. Rapra Review Reports, 2010. – Vol. 16, № 6

2. Бухтеев А.Е., Чалых А. Е. // Структура и динамика молекулярных систем : сб. статей, Йошкар-Ола, 2002. – Ч. 1, с. 80.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА  
С ОПТИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-О-ХИНОНМЕТАКРИЛАТА

Шурыгина М.П., Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук,  
603950, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49, Россия  
E-mail: shurygina\_mp@mail.ru*

Одной из проблем синтеза металлосодержащих полимеров является получение градиентных гетерометаллических полимеров. Фотолитическим изменением редокс-состояния лиганда, а именно, фотовосстановлением *o*-бензохинонов до пирокатехинов, можно варьировать способ введения, количество и природу металла в полимере. Был синтезирован *o*-бензохинон, функционализированный метакрилатной группой, 2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диоксициклогекса-1,5-диенил метакрилат (QMEG) активный в реакции полимеризации. Найден оптимальный для получения полимерных пленок состав композиции. Установлено, что *o*-хиноновый фрагмент в молекулах QMEG и поли-QMEG под действием видимого света восстанавливается до пирокатехина, как в растворителе, так и в полимерном слое. При неоднородном облучении полимерного слоя на основе QMEG в полимере формируется также неоднородное распределение пирокатехиновых и хиноновых фрагментов. Исследованы два варианта избирательного введения металлов в такие полимерные слои. Первый - формирование металлокомплексов на облучённых участках слоя по реакции фотогенерированных пирокатехинов с солями металлов. Данный способ реализован с использованием солей Mo, V и Fe. Второй вариант - синтез металлокомплексов на необлучённых участках слоя хиноносодержащего полимера по реакции окислительного присоединения хиноновых фрагментов с металлоорганическим соединением - реализован с использованием Ph<sub>3</sub>Sb. В ходе работы была показана возможность на одном участке плёнки сополимера введение в структуру полимера двух различных металлов на основании различных механизмов комплексообразования *o*-бензохиноновых или пирокатехиновых фрагментов сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3, РФФИ №15-43-02603-р\_поволжье\_а.

## СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА

Эдельштейн О. А.

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

E-mail: oae47@mail.ru

Исследована сополимеризация дивинилсульфида (ДВС) со стиролом (Ст), и малеиновым ангидридом (МА): проведен золь-гель анализ по ходу полимеризации с определением состава и степени набухаемости образующихся сополимеров, изучена кинетика процесса полимеризации. Особенностью данных процессов является склонность ДВС к внутримолекулярной циклизации и бициклизации, что приводит к увеличению содержания растворимой фракции на начальной стадии процесса, которая на высоких конверсиях инклюдируется в гель. При малых концентрациях ДВС в исходной смеси (до 5%) основное направление реакции – сшивание (выход геля до 86-90%). Увеличение содержания ДВС сопровождается ростом выхода золя, образованием неоднородной молекулярной структуры, содержащей циклические фрагменты. Состав сополимеров МА:ДВС=1.5:1.0. Эквимольное соотношение мономеров наиболее благоприятно для синтеза сополимеров сетчатого строения, среди которых особый интерес представляют полиэлектролиты на основе сополимеров ДВС-МА, в молекулярной структуре которых регулярно чередуются два типа комплексообразующих центров: кислотные и основные. Потенциальные перспективы использования таких комплексов в качестве селективных комплексонов и сорбентов практически неисчерпаемы. Сополимеры ДВС-МА обладают высокой сорбционной емкостью к золоту из солянокислых растворов. Сополимер, содержащий 16% S, сорбирует Au из растворов HCl на 98.2-100%, его полная обменная емкость составляет 112.5 мг/г. Полное удаление Au из раствора достигается за 8 часов.

При сополимеризации эквимольных соотношений ДВС и МА в гелевых и пористых сетках ДВБ-Ст (предварительно набухших), получены взаимопроникающие сетки (ВПС) в виде сферических частиц размером от 100 мк до 1.2 мм. После омыления сополимеров карбоксильные катиониты имеют обменную емкость по 0.1 N раствору NaOH, равную 5.7 мг-экв/г. Статическая емкость данных сорбентов по золоту в 0.3N HCl составляет 175 мг/г, по палладию 75 мг/г. Выявлена высокая избирательность сорбента при извлечении золота и палладия из солевых растворов сложного состава.

## СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ В ОБЪЕМЕ ПОРИСТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Юдин В.В.<sup>1</sup>, Ковылин Р.С.<sup>1</sup>, Зайцев С.Д.<sup>2</sup>, Батенькин М.А.<sup>1</sup>,  
Конев А.Н.<sup>1</sup>, Чесноков С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,*  
<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*  
*Нижний Новгород, Россия*

E-mail: yudin@iomc.ras.ru, sch@iomc.ras.ru

Получение новых полимерных композиционных материалов (КМ) является динамично развивающейся областью химии и технологии полимеров. Одним из способов получения КМ является двухстадийный процесс, включающий синтез пористой матрицы из одного полимера и последующее заполнение её вторым полимером. В качестве пористой матрицы может быть полимер с системой открытых связанных пор, получаемый методом фотополимеризации композиций на основе диметакриловых олигомеров. Вторым полимером может быть полиуретан, образующийся, соответственно, в объёме пор. В работе исследованы процессы получения пористых полимеров, отработаны режимы заполнения объёма пор смесью полиол – полиизоцианат и её отверждения. Пористые полимерные матрицы синтезировали из композиций, состоящих из смесей диметакрилатов МДФ-2 и ОКМ-2 и порообразующих агентов (спирты нормального строения, диалкифталаты). Морфологию полимеров исследовали методом АСМ. Исследованы процессы заполнения объёма пор в полимерных матрицах с различными размерами пор полиуретанобразующими смесями и их полимеризации. Использованы промышленные компоненты смесей: полиизоцианаты и серия полиолов, вязкость которых менялась от 120 до 650 сП. Установлено, что полимеры с размером пор ~3 мкм эффективно заполняются смесями с полиолами независимо от вязкости последних. Полученные результаты показывают возможность синтеза каркасных сополимеров путём фотолитического формирования полимерной пористой матрицы и последующего заполнения объёма пор и полимеризацией полиуретанобразующей смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-43-02603-р\_поволжье\_a.

*Природные олигомеры.  
Экологические аспекты  
использования олигомеров.  
Олигомеры в медицине и  
биологии*

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СТОЙКОСТЬ К ВОЗДЕЙСТВИЮ МИКРОМИЦЕТОВ- ДЕСТРУКТОРОВ

Афанасьева Е.А., Долгова Е.В., Горяшник Ю.С., Хасков М.А.  
*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт  
авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия*  
E-mail: dolgova\_ev@bk.ru

В настоящее время эпоксидные полимеры находят все более широкое применение благодаря высокой прочности в отвержденном состоянии, низкой влагопроницаемости и высокой адгезии к материалам различной природы, при этом материалы и изделия на их основе используются в различных условиях воздействия окружающей среды. В связи с этим представляет интерес исследование влияния биодеструкторов, в частности, плесневых грибов, на эпоксидные полимеры, как для разработки конструкций и материалов, содержащих отвержденные эпоксидные смолы, так и для решения проблемы их утилизации.

В работе были изучены свойства полимеров на основе схожих по структуре эпоксисодержащих смол марок ЭД-8 и ЭД-22, ЭХД и ЭМДА, до и после микробиологических испытаний образцов на стойкость к воздействию плесневых грибов по ГОСТ 9.049-91. На основании микроструктурного анализа, а также значений температуры стеклования и модуля упругости при статическом изгибе было выявлено, что степень биодеградации полимерных матриц увеличивается с уменьшением содержания эпоксидных групп в исходных смолах. При этом присутствие атомов хлора в структуре исходной смолы негативно влияет на стойкость полимеров к метаболитам плесневых грибов.

В результате проведенных исследований наибольшую стойкость показала полимерная матрица на основе ЭМДА: сохранение модуля упругости после микробиологических испытаний и температуры стеклования составило 73 % и 88 %, соответственно.

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИ(4-СУЛЬФАНИЛМЕТИЛ-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ) Cu(II) С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФУНГИЦИДЫ ФИТОПАТОГЕННЫХ ГРИБКОВ

Ахмадиев Н.С.<sup>1</sup>, Нуртдинова Г.М.<sup>2</sup>, Галимзянова Н.Ф.<sup>3</sup>,  
Ахметова В.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Уфа, Россия

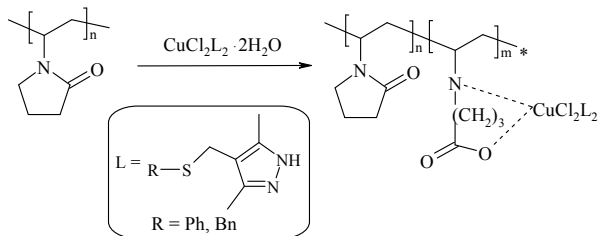
<sup>3</sup>Уфимский институт биологии РАН, Уфа, Россия

E-mail: vnirara@mail.ru

Производные тиофенола являются эффективным фунгицидами фитопатогенных грибов [1]. Для практического применения в сельском хозяйстве предпочтительно использование водорастворимых форм фунгицидов. Часто для этой цели применяют комплексообразование с водорастворимыми полимерами.

Целью настоящей работы является получение водорастворимых форм комплексов ди(4-сульфанилметил-пиразол-1-ил) Cu(II) –  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обладающих фунгицидной активностью в отношении гриба *Rhizoctonia solani*.

Синтез гибридных комплексов осуществляли на основе поливинилпирролидона (ПВП) и комплексов меди(II) с сульфанилзамещенными 3,5-диметил-1H-пиазолами.



Показано, что водорастворимая форма образуется при соотношении ПВП:CuCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, равном 10:1.

[1]. В.Р. Ахметова, Н.С. Ахмадиев, Н.Ф. Галимзянова, А.Г. Ибрагимов, У.М.Джемилев. Патент РФ 2615155 от 04.04.2017.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Академии наук РБ (проект № 17-43-020292 p\_a) и проектной части 4.6007.2017/Б4.



## ВЫДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА ИЗ ШКУР ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ

Валетова Н.Б.<sup>1</sup>, Семенычева Л.Л.<sup>1</sup>, Кузнецова Ю.Л.<sup>1</sup>,  
Кулешова Н.В.<sup>1</sup>, Астанина М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Нижегородский государственный университет им. Н.И.  
Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23*

<sup>2</sup> *ООО «Хеликсан» г. Воронеж, ул. Лизюкова 74*

E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Коллаген составляет основу тканей многих живых организмов, в том числе человека. Хронический недостаток коллагена приводит к проблемам практически всех органов и тканей. С начала текущего века приоритетные позиции переходят коллагену, выделенному из гидробионтов, чаще всего, из отходов переработки морских рыб, так называемому «морскому коллагену». Он имеет целый ряд преимуществ в сравнении с аналогом животного происхождения.

Целью работы является разработка условий получения жидкой субстанции низкомолекулярного коллагена для медицины, фармацевтики, биологически активных добавок из шкур промысловых рыб, перспективных для масштабирования.

В результате проведенных экспериментальных исследований разработаны методики получения коллагеновых субстанций путем гидролиза коллагенового компонента шкур промысловых рыб (тресковые, лососевые). В качестве агентов гидролиза использованы щелочные и ферментативные растворы. При этом контролировали качество исходного сырья: содержание воды, золы, жира, а также конечного продукта по молекулярно-массовым характеристикам и важнейшим показателям качества коллагеновой субстанции (цвет, запах, содержание воды, жира и др.).

Варьирование агента гидролиза позволило создать методики для получения коллагеновой субстанции рыбного коллагена с заданными параметрами содержания основного компонента гидролизата коллагена с  $MM \leq 15$  кДа с преимущественным содержанием коллагена с  $MM \leq 7$  кДа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEFI59414X0005).

## ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ ПЛАЗМА – НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ОЛИГОСАХАРИДОВ ХИТИНА И ХИТОЗАНА

Васильева Т.М.<sup>1</sup>, Лопатин С.А.<sup>2</sup>, Варламов В.П.<sup>2</sup>,  
Мясников В.А.<sup>1</sup>, Аунг Мьят Хейн<sup>1</sup>, Зау Йе Мьинт<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

E-mail: tmvasilieva@gmail.com

Разработан экологически чистый метод получения олигосахаридов хитина и хитозана в сильнонеравновесной низкотемпературной плазме, которая генерировалась инжекцией непрерывного электронного пучка в плотные кислородсодержащие среды (химический чистый кислород или пары воды). Установлено, что процесс деструкции является управляемым, и получение продуктов с контролируемой необходимой молекулярной массой достигается соответствующим выбором параметров пучково-плазменной обработки (энергии электронов, режима сканирования пучка, химического состава плазмообразующей среды, длительностью обработки). Температура материала во время обработки не превышает 40°C, что позволяет исключить его термическую деструкцию. Для обработки использовали порошки (размер частиц 0.05 – 0.1 мм) хитина (средневязкостная масса,  $M_n = 1000$  кДа) и хитозана ( $M_n = 500$  кДа), имеющем степень деацетилирования 85% и индекс полидисперсности 2.5, а сама обработка проводилась в плазмохимическом реакторе, описанном в [1]. Режимы и условия обработки подбирались, исходя из разработанной авторами модели плазмохимических процессов [1], и затем уточнялись экспериментально. В результате были получены водорастворимые низкомолекулярные (средневесовая масса,  $M_w = 1000-2000$  Да) продукты. С помощью <sup>1</sup>H ЯМР было обнаружено 25-40% деацетилирование обработанного хитина, в то время как Фурье ИК-спектроскопия не выявила дополнительной химической модификации структуры полученных олигосахаридов. Выход водорастворимых продуктов варьировался в пределах 50-85% и зависел от параметров обработки.

Работа поддержана грантами РФФИ 15-08-05724\_a (плазмохимические эксперименты) и РНФ 16-14-00046 00046 (анализ олигосахаридов).

1. T. Vasilieva, S. Lopatin, V. Varlamov, V. Miasnikov, Aung Myat Hein, M. Vasiliev, *Pure and Applied Chemistry*, 2016, 88, 873.

## ТИОЛ-ЕН РЕАКЦИИ ПРИРОДНЫХ ОЛЕФИНОВ С ГЛУТАТИОНОМ И ЦИСТЕИНОМ

Зинатуллина К.М.<sup>1,2,3</sup>, Храмеева Н.П.<sup>2</sup>, Касаикина О.Т.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

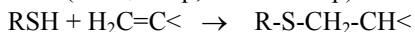
<sup>2</sup> *Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова,  
Ярославль, Россия*

E-mail: karinazinat11@gmail.com

В последние годы в литературе активно обсуждают взаимодействие тиолов с ненасыщенными соединениями в связи с так называемыми клик-реакциями [1-3] («Thiol–Ene Click Chemistry»):

(инициатор, катализатор)



Понятие клик-химии было введено Б. Шарплесом [4] для обозначения реакций, пригодных для быстрого и надёжного синтеза потенциальных лекарственных препаратов путем соединения олигомерных элементов. Реакцию «тиол-ен» рассматривают как клик-реакцию и применяют для синтеза линейных и разветвленных гетероцепных полимеров. Отмечается, что концевые двойные связи активнее присоединяют тиолы, поэтому для синтеза полимеров в качестве енового мономерного компонента используют соединения с одной или несколькими концевыми ненасыщенными связями.

В данной работе исследовано взаимодействие природных олефинов, выполняющих важные физиологические функции Я-каротина, ретиноевой кислоты и ресвератрола с эндогенными тиолами цистеином и глутатионом. Установлено, что реакции протекает по цепному механизму с квадратичным обрывом цепей и ускоряются в присутствии пероксида водорода. Определены кинетические характеристики инициирования радикалов при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}_2$  с тиолами и параметры, определяющие скорость процесса в целом. Обсуждается сильное влияние среды и липофильности тиола на скорость тиол-ен реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-23-00018

1. С.Е. Hoyle, С. N. Bowman. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 9, 1540
2. M. J. Kade et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 743.
3. О.Тъгънз, М.А. R. Meier ; *Macromol. Rapid Commun.* 2010, **31**, 1822.
4. Н. Kolb, М. Finn, К. В. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 11, 200

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ИНИЦИИРОВАННАЯ СМЕШАННЫМИ МИЦЕЛЛАМИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ

Касаикина О.Т.<sup>1,3</sup>, Потапова Н.В.<sup>1,3</sup>, Березин М.П.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup>*Ярославский государственный технический университет,*

*Ярославль, Россия*

E-mail: okasai@yandex.ru

Рассмотрены особенности каталитического действия катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в сочетании с гидропероксидами на генерирование радикалов и влияние различных факторов на этот процесс: соединений переходных металлов, кислорода и внешнего магнитного поля. Гидропероксиды (ROOH), образуют с КПАВ смешанные мицеллы {mROOH...nКПАВ}, в которых происходит каталитический распад ROOH на радикалы:



Показано, что иммобилизованные на твердом носителе КПАВ сохраняют способность катализировать распад гидропероксидов с образованием радикалов и инициировать радикальные процессы окисления и полимеризации. Получение нанокомпозитов путем радикальной полимеризации виниловых мономеров, в которой инициирование радикалов происходит на поверхности дисперсного носителя изучено на примере полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) с добавками гидропероксида кумила. Гетерогенные катализаторы распада гидропероксида получали путем адсорбции бромид ацетилтриметиламмония (СТАВ) и ацетилхолин хлорида (АCh) на монтмориллонит натрия (М), целлюлозу (Cel) и хитозан (Chi). Наибольшие скорости полимеризации в обоих мономерах обеспечивает катализатор Cel/СТАВ. В более гидрофильном ММА скорости инициирования радикалов при одинаковых концентрациях катализатора и гидропероксида значительно ниже, чем в гидрофобном стироле. Относительно высокие скорости генерирования радикалов при контакте с гидропероксидами в случае Cel/СТАВ и Cel/ACh открывают возможность создания дезинфицирующих и лечебных материалов на целлюлозной основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-23-00018.

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГБУТАДИЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ.

Минеева Н.С.<sup>1</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>, Шевалдина Ю.М.<sup>1</sup>,  
Данилова А.С.<sup>1</sup>, Малафеева Э.В.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет,*

<sup>2</sup>*Ярославский государственный медицинский университет,*

*Ярославль, Россия*

E-mail: lydm@mail.ru, shevaldina.july@yandex.ru

Эпоксидированные и аминированные олигобутадиены сравнительно давно используются в качестве пленкообразователей для получения материалов катодного осаждения. Растворимость в воде таким пленкообразующим системам придается в результате введения нейтрализующего агента, в качестве которых используются органические и неорганические кислоты, различной природы. Для придания полимерным композиционным материалам (ПКМ) фунгицидных (биоцидных) свойств в них вводили небольшие количества меди электрохимическим методом. Наличие в аминированном эпоксиолигобутадиене (АЭОД) донорно-акцепторных центров, содержащих подвижный атом водорода (- COOH, - OH) и групп -NH<sub>2</sub> обуславливает их способность к взаимодействию с ионами меди за счет образования координационной связи. Методами химического анализа, ИК - и УФ - спектроскопии показано, что медь входит в полимерную матрицу АЭОД с образованием полимерных комплексов. Впервые проведены поисковые исследования биологического действия опытных образцов водорастворимых полимерных систем с борной кислотой на различные типы микроорганизмов. Выявлена устойчивость образцов к действию микроорганизмов и их воздействие на ГР (+) и Гр (-) виды бактерий и грибам типа *Candida* и *Peniculina*. Таким образом показана возможность получения ПКМ с бактерицидными свойствами на основе водорастворимых АЭОД. Это открывает новые перспективы получения ПКМ с заданными свойствами путем варьирования получения полимерных систем, а именно природа металла и типа кислоты. Полученные ПКМ обладают фунгицидными (биоцидными) свойствами и микробиологической (антибактериальной) активностью и могут применяться для защиты металлов, древесины и лекарственных форм биомедицинского назначения.

## ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ИЗДЕЛИЯ И ЭНЕРГИЮ

Мясоедова В.В.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

E-mail: veravm777@gmail.com

Актуальность проблем переработки твердых техногенных отходов в энергию и создания новых продуктовых линеек несомненна как в научном, так и в практическом плане. В научном плане актуальность вызвана необходимостью создания научных основ рецептуростроения композитов из углеродсодержащих и железосодержащих отходов, а в практическом отношении открывает возможности решения экологических проблем получения композитов многофункционального назначения с использованием связующих различной химической природы, в том числе целлюлозосодержащих, а также на основе эфиров карбоцепных олигомеров взамен традиционно применяющихся сульфированных продуктов поликонденсации нафталина с формальдегидом.

Цель наших работ – разработка инновационных составов, способов и технологий для использования техногенных отходов (дерево-, тофопереработки, целлюлозно-бумажной, химической (в том числе производства синтетических полимеров), металлургической и стекольной промышленности) в качестве вторичного сырья для обеспечения энергоемкими формованными изделиями печей промышленных предприятий металлургической, цементной и стекольной промышленности, создание новых приоритетных продуктовых линеек композитных изделий для повторной плавки из отходов металлургических производств и теплоэлектростанций, а также новых строительных материалов с заранее заданными свойствами. Кроме того, нами накоплен значительный опыт по разработке технических требований, предъявляемых к топливным изделиям на основе возобновляемого сырья.

Научная новизна предлагаемых нами технических решений базируется на создании составов и способов получения многофункциональных композитов из отходов (наш EP, 2003 и патенты на изобретения РФ 2016, 2017) и относится к следующим областям: энергетика, промышленность строительных материалов, металлургия.

## ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т.

*Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, Ташкент, Узбекистан*

E-mail: nurqulov.fayzulla@mail.ru

Среди большого количества защитных материалов наиболее эффективны композиционные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ).

Резины из хлорсульфированного полиэтилена характеризуются высокой прочностью, хорошей теплостойкостью и хорошей стойкостью к действию химических реагентов - гипохлорита, хромовой, серной, азотной кислот, перекиси водорода и др.

Нами изучено защитные свойства синтезированного хлорсульфированного полиэтилена на металле, бетоне и других строительных конструкциях в различных агрессивных средах. В таблице представлены некоторые свойства покрытий хлорсульфированного полиэтилена.

**Таблица.** Свойства покрытий хлорсульфированного полиэтилена на основе полиэтилена высокого давления (ХСПЭВД) и низкомолекулярного полиэтилена (НХСПЭ).

Образцы	Адгезия, Балл Гост 15140	Химическая стойкость
ХСПЭВД	1	Стоек к разбавленным кислотам и щелочам, растворам солей
НХСПЭ	1	

Таким образом, предварительные испытания хлорсульфированного полиэтилена показали, что он превосходит некоторые промышленные эластомеры, такие как хлоркаучук, поливинилхлорид и другие по стойкости к действию кислот и агрессивных сред. Хлорсульфированный полиэтилен используется в производстве резиновых изделий технического и бытового назначения, для получения антикоррозионных покрытий методом гуммирования, для изоляции кабелей (в т.ч. судовых), как плёнкообразующие лакокрасочные материалы, которые защищают дерево, металл, железобетон и др., а также, как основу клеев и герметиков.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИДА С КРАХМАЛОМ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Роговина С.З., Алексанян К.В., Логинова А.А.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

E-mail: s.rogovina@mail.ru

В последние годы значительно возрос интерес к созданию композиционных материалов на основе полимеров, получаемых на основе растительного сырья, что связано с неизбежностью отказа в долгосрочной перспективе от нефти как источника для производства синтетических полимеров. В этой связи весьма перспективными представляются композиции полилактида, синтезируемого из молочной кислоты, образующейся в результате брожения сельскохозяйственных отходов, и различных полисахаридов, в частности, крахмала.

В данной работе композиции полилактид-крахмал получали смешением полимеров в условиях сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера; пленки для испытаний готовили прессованием смесей при 160°C. Результаты механических испытаний показали, что добавление крахмала приводит к возрастанию модуля упругости, снижению разрывного удлинения и практически не влияет на значения предела прочности. Однако введение пластификатора полиэтиленгликоля (ПЭГ) способствует значительному возрастанию удлинения, причем его значение зависит от молекулярной массы используемого ПЭГ.

Проведение испытаний на грибостойкость для оценки биоразлагаемости композиций позволило установить вид плесневых грибов, ответственных за протекание биодеструкции. Оказалось, что присутствие ПЭГ способствует как более интенсивному росту грибов, так и более значительной потере массы после выдерживания образцов в грунте. Сравнительное исследование морфологии образцов после заражения плесневыми грибами и выдерживания в грунте методом сканирующей электронной микроскопии показало появление трещин в образцах после экспонирования в почве, указывающей на биодеструкцию полимерной матрицы в этих условиях, не наблюдаемой при воздействии плесневых грибов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-13-00803.



## АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ГЛИЦЕРИНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ КРИОЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ КЛЕТОК КРОВИ

Чеканова В.В., Пахомова Ю.С., Дюбко Т.С., Компаниец А.М.  
*Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН  
Харьков, Украина*  
E-mail: cryo@online.kharkov.ua

В наших исследованиях на протяжении многих лет большое внимание уделялось изучению оксиэтильных производных глицеринов (ОЭГ<sub>n=5</sub>, ОЭГ<sub>n=25</sub>, ОЭГ<sub>n=30</sub>) – их синтезу, исследованию токсичности, физико-химических и криопротекторных свойств. Установлена криозащитная эффективность ОЭГ<sub>n=5</sub> при замораживании тромбоцитов, а ОЭГ<sub>n=25</sub>, ОЭГ<sub>n=30</sub> – эритроцитов.

Целью настоящей работы явилось изучение адсорбционной активности и процесса мицеллообразования в растворах криопротекторов ОЭГ<sub>n=5</sub>, ОЭГ<sub>n=25</sub>, ОЭГ<sub>n=30</sub>. Исследованы поверхностное натяжение и поверхностная активность растворов ОЭГ<sub>n=5</sub>, ОЭГ<sub>n=25</sub>, ОЭГ<sub>n=30</sub> в концентрации 5 - 30 масс.%. По полученным значениям поверхностной активности рассчитаны величины адсорбции Гиббса и максимальной адсорбции, толщины адсорбционного слоя, площади, занимаемые молекулами ОЭГ<sub>n=25</sub>, ОЭГ<sub>n=30</sub>. С помощью стагмометрического метода исследован процесс мицеллообразования в растворах ОЭГ в концентрации 0.05 – 2.5 масс.%. Определены показатели поверхностного натяжения и построены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ОЭГ<sub>n=5</sub>, ОЭГ<sub>n=25</sub> в логарифметрических координатах. Установлены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) данных растворов. С использованием флуоресцентного зонда-детектора ДМАФ (4'-диметиламинофлавонола) выявлено наличие в водных растворах ОЭГ<sub>n=30</sub> надмолекулярных структур (возможно, мицеллярного типа), которые не определялись в растворах ОЭГ<sub>n=5</sub> и ОЭГ<sub>n=25</sub>.

Обсуждается возможная связь криопротекторной активности олигомеров ОЭГ с их способностью к мицеллообразованию и формированию надмолекулярных структур разного типа.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ КОТОНИРОВАННОГО ЛЬНА

Яковлев И.Д., Киченин С.М., Фадеева К.С.,  
Нугманов О.К., Дебердеев Т.Р.  
*Казанский национальный исследовательский  
технологический университет,  
Казань, Россия*  
E-mail: igor\_d\_yakovlev@mail.ru

В последние годы, согласно данным ЦСУ, в РФ наблюдается острый дефицит целлюлозосодержащих материалов.

В рамках проекта разработана экологически чистая технология получения целлюлозы непосредственно из льна при температуре до 100°C и атмосферном давлении. При этом выход целлюлозы составляет не менее 45%. Более того, будут разработаны оригинальные, универсальные, непрерывно-действующие термомехано-химические активаторы (ТМХА) для варки (делигнификации) тресты, удаления древесной части стебля (костры), спутников целлюлозы, а также измельчения и фибриллизации целлюлозного волокна [1].

Разработка будет дополнена технологией первичной переработки целлюлозосодержащего сырья, получения целлюлозы (полуцеллюлозы) по укороченному технологическому циклу (небеленая) и по полному циклу (беленая), а также технологией получения нитратов целлюлозы с высокой степенью замещения [2].

Проект предусматривает, учитывая широкую сырьевую базу и сферу применения целевого продукта, самую высокую степень масштабирования и тиражирования производственных модулей мощностью 15 тыс. тонн в год по целлюлозе.

1. *Патент 2378432 РФ*, МПК7 D21C5/00, D21C1/06, D21C9/16. Способ получения целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Гайнуллин Н.И., Лебедев Н.А. №2008130711/12; заявл.24.07.08, опубл. 10.01.10, Бюл. №1. - 6с.

2. *Патент 2572532 РФ*, С08В5/02, С08В5/06, С08В17/04. Способ получения нитратов целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Нусинович Д.С., Латфуллин Р.Р. - №2014140390/05; заявл. 06.10.14, опубл. 20.01.16.

*Современные методы  
исследования олигомеров  
и полимеров на их основе*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНВЕРСИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ  
МИКРОФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ  
КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОЛИГО(ЭФИР)МЕТАКРИЛАТОВ  
МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Батенькин М.А., Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской  
академии наук, Нижний Новгород, Россия,  
E-mail: mensov@iomc.ras.ru*

В ходе отверждения жидких фотополимеризующихся композиций на основе олиго(эфир)метакрилатов формируется трехмерный сетчатый полимер, ограниченно совместимый с собственным мономером. Изначально гомогенная система мономер – образующийся полимер в ходе полимеризации переходит в гетерофазное состояние. Знание величины конверсии возникновения микрофазового расслоения позволит расширить возможности для формирования полимерных материалов с разнообразными физико-химическими свойствами.

В работе методом малоуглового рассеяния оптического излучения экспериментально исследована динамика развития концентрационных неоднородностей фотополимеризующейся композиции на основе олигоэфир(мет)акрилатов в ходе ее перехода из гомофазного состояния в гетерофазное. Показано, что после прекращения фотоинициирования композиции эволюция неоднородностей существенно зависит от фазового состояния полимеризующейся среды. В гомофазном состоянии концентрационные неоднородности релаксируют из-за диффузии, а в гетерофазном их амплитуда растет за счет микрофазового расслоения. На основании этой закономерности предложена оптическая методика позволяющая совместно с исследованиями кинетики полимеризации методом ИК-спектроскопии определять значения конверсии точки перехода полимеризующейся среды из гомофазного состояния в гетерофазное. Получено, что для фотополимеризующейся композиции на основе олигоэфир(мет)акрилата ОКМ-2 микрофазовое расслоение возникает при конверсии 1 – 2%. Реализована возможность оптического управления процессом развития концентрационных неоднородностей в объеме полимеризуемого слоя за счет изменения режимов инициирования полимеризации при гомо- и гетерофазном состоянии композиции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-43-02603-р\_поволжье\_а и гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КИСЛОТ В ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЭФИРАХ

Петрович О.М., Замуруев О.В., Вовк А.И.  
*Научный центр ООО «Полипласт Новомосковск»,  
г. Новомосковск, Россия*  
E-mail: petrovich\_om@polyplast-nm.ru

Поликарбоксилатные эфиры (ПКЭ) находят широкое применение в качестве добавок для бетонов и растворов. Они являются продуктами сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот (акриловая, метакриловая, малеиновая) и эфиров высокомолекулярных полиэтиленгликолей. Важными характеристиками качества ПКЭ помимо содержания основного вещества является количественная оценка остаточных компонентов (акриловая, метакриловая кислоты). Кроме того, эти компоненты относятся к токсичным веществам, что также обуславливает проведение их мониторинга в готовом продукте.

Цель работы – разработка методики оценки содержания остаточной акриловой или метакриловой кислоты в ПКЭ методом газо-жидкостной хроматографии, как наиболее распространенного и общедоступного.

Исследования проводились на газо-жидкостном хроматографе «КристалЛюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором, на капиллярной колонке 15м × 0.32 мм × 0.45 мм с неподвижной фазой CP-Volamine. Условия проведения анализа: температура колонки – 120°C, температура детектора – 200°C, температура испарителя – 240°C. Время удерживания определяемых компонентов, мин: *n*-декан (внутренний стандарт) – 9.52, бутилакрилат – 5.22, бутилметакрилат – 7.84. Объем хроматографируемой пробы 5 мкл.

Полное время анализа составляет – 65 мин, в том числе пробоподготовка – 50 мин, ГЖХ определение – 15 мин. Погрешность определения для диапазона исследованных содержаний ненасыщенных кислот 0.02-1.00 % составляет не более 10%.

В результате проведенной работы предложена методика определения остаточной акриловой или метакриловой кислоты, позволяющая контролировать протекание процесса синтеза ПКЭ. Методика внедрена в практику корпоративной системы контроля качества продукции ОАО ГК «Полипласт».

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НОВОЛАЧНОГО ЦИААНОВОГО ЭФИРА МЕТОДОМ ДСК

Пискарев М.С.<sup>1</sup>, Азаров В.Г.<sup>2</sup>, Амиров Р.Р.<sup>3</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия*  
E-mail: kuznets24@yandex.ru

Циановые эфиры (ЦЭ) – перспективный класс термореактивных связующих для аэрокосмической отрасли, микроэлектроники, электротехники, и п.д. Имеющиеся в мономере –OCN связи при нагревании вступают в реакцию циклотримеризации с образованием трехмерно сшитых полициануратов (ПЦУ). Для ПЦУ характерно сочетание высокой теплостойкости, диэлектрических, адгезионных свойств, радиопрозрачности, низкого влагопоглощения. В настоящей работе изучена кинетика новолачного ЦЭ (НЦЭ) марки RIGHTON RTN-05 (Китай). Отверждение проводили в изотермическом режиме при 200°C в течение разного времени. Зависимость конверсии от времени определяли по величине остаточного теплового эффекта, измеряемого методом ДСК при скорости подъема температуры 16°C/мин. Обработка данных показала, что процесс отверждения удовлетворительно описывается в координатах реакции второго порядка по –OCN группам. При проведении экспериментов методом ДСК с разной скоростью нагрева обнаружено, что суммарный экзотермический эффект заметно увеличивается при увеличении скорости нагрева, что указывает на то, что механизм процесса имеет более сложный характер. В ИК-спектре отвержденного НЦЭ даже после прогрева при 250°C в течение 2 ч присутствует поглощение остаточных групп OCN, что указывает на неполную конверсию отверждения. Этот факт может быть объяснен кинетической остановкой цепи вследствие того, что отверждение при высоких конверсиях протекает в застеклованном образце, который даже 250°C находится в условиях существенно ниже температуры стеклования  $T_g \sim 400^\circ\text{C}$ . Работа выполнена при поддержке Федеральной субсидии, выделенной КФУ в целях повышения его конкурентноспособности.

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Суровяткина Е.В., Чалых А.Е.

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

E-mail: surovyatkinaev@gmail.com

Обобщены данные по исследованию оптических свойств новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО), эпоксидных олигомеров.

Рассмотрены оптические свойства диановых и алифатических эпоксидных олигомеров (ЭО), для которых природа концевых групп и мономерного звена различна. Существуют олигомеры, для которых такое различие минимально. К числу этих олигомеров относятся НФФО.

Показатели преломления  $n_D$  олигомеров в интервале температур 20-120°C определяли на рефрактометре ИРФ 454 БМ, снабженном термостатом, по стандартной методике. Измерения проводили в режимах ступенчатого повышения и понижения температуры.

Установлено, что температурные зависимости показателя преломления новолачных олигомеров характеризуются двумя линейными участками с различными углами наклона. В то время как температурные зависимости показателя преломления эпоксидных олигомеров смесей линейны. Полученные зависимости использованы для определения температур стеклования индивидуальных олигомеров и их смесей.

Разработаны методики определения величины мольной рефракции индивидуальных олигомеров на основании экспериментальных значений показателей преломления и плотности, а также расчетов атомных и групповых вкладов, с использованием концентрации концевых фрагментов. Для учета влияния концевых фрагментов олигомеров на показатель преломления, плотность и мольную рефракцию использовали “приведенную” молекулярную массу.

Предложены способы оценки молекулярной массы линейных эпоксидных олигомеров и НФФО по их показателю преломления.

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А.,  
Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р.

*Институт технической химии Уральского отделения РАН,  
Пермь, Россия*  
Email: tvvz@mail.ru

Термодинамическая устойчивость является важнейшим критерием применения пластифицированных полимеров (получаемых по олигомерной технологии) в условиях воздействия температуры и механической нагрузки. При постоянной температуре – это механическая устойчивость, характеризующаяся величиной осмотического давления  $\pi$ . Для оценки осмотического давления опыты проводят в осмотической ячейке при различном внешнем давлении на образец. Образец находится в контакте с 2-х сторон.

Традиционные методы предусматривают выдержку образцов в осмотической ячейке до равновесия, которое регистрируется с использованием часового механизма, тензометрических датчиков или оптическим методом. Определяют давление набухания, осмотическое давление рассчитывают, исходя из полученных данных.

В настоящей работе предлагается простой и надежный способ определения осмотического давления, не требующий выдержки образцов до равновесия и точного поддержания температуры в осмотической ячейке.

Способ основан на регистрации массы образцов через заданное время набухания в осмотических ячейках (использовали 6 – 7 ячеек). Различное давление задается механическим способом. Осмотическое давление определяется по точке пересечения оси абсцисс зависимости изменения массы образцов от заданного давления. Погрешность метода не более 4%.

С использованием предложенного метода установлены важные взаимосвязи термодинамической устойчивости полиуретанов на основе различных олигомеров с их структурной организацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-02221\_a).



*Технология*

## УСКОРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВИХРЕВЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ АКТИВАТОРОМ

Билалов Р.Р., Дебердеев Т.Р., Лексин В.В.,  
Сафиуллина З.Г., Киченин С.М., Дебердеев Р.Я.  
*Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»  
г. Казань, Россия  
E-mail: bill190.90@mail.ru*

Современная промышленность всё чаще ищет различные пути экономии ресурсов и энергии при производстве товаров той или иной категории. Это относится ко всем направлениям промышленности. Одним из способов энерго- и ресурсосбережения в химической промышленности является использование вихревого электромагнитного активатора.

Устройство состоит из проточной трубы, изготовленной из немагнитного материала, снаружи которой расположены катушки индукторов. Катушки индукторов создают вращающееся электромагнитное поле, которое в свою очередь приводит в движение ферромагнитные частицы, расположенные во внутреннем объеме трубы. Из-за высокой скорости вращения электромагнитного поля, частицы движутся по сложной траектории. При соударении ферромагнитных частиц в микрообъеме вещества, происходит сложный физико-химический процесс, приводящий к разрыву химических связей. Учитывая огромную скорость движения электромагнитного поля и достаточную плотность ферромагнитных частиц, число соударений в короткий промежуток времени огромно, отсюда число активированных исходных веществ так же велико. Простота аппаратного оформления данного устройства позволяет внедрить его в любую технологическую линию без больших затрат.

На примере синтеза диоктилфталата из 2-этилгексанола и фталевого ангидрида в вихревом магнитном активаторе можно сделать вывод, что данный метод активации химических веществ возможен, и его можно использовать для получения других продуктов, имеющих как природное так и искусственное происхождение. Это позволит повысить энерго- и ресурсосбережение, улучшить экологичность применяемой технологии.

## ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АКТИВАЦИЕЙ В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО СЛОЯ

Билалов Р.Р.<sup>2</sup>, Ибрагимов Р.А.<sup>1</sup>, Лексин В.В.<sup>2</sup>, Дебердеев Т.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия*  
E-mail: rusmag007@yandex.ru

В настоящее время перспективным методом повышения физико-механических свойств цементных композиций является активация компонентов. Наиболее результативным видом активации является активация вяжущего. Сегодня известны различные способы активации вяжущего: турбулентная, кавитационная, механохимическая, ультразвуковая, вибрационная и т.д.

Однако необходимо отметить, что незаслуженно забытым является активация цемента в аппарате вихревого слоя. Первым в мире такие аппараты разработал ученый Д.Д. Логвиненко, основные идеи которого были изданы в книге 1976 г. «Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем».

Стоит отметить, что при применении аппаратов вихревого слоя была замечена их огромная производительность и аномалии происходящих процессов. Данное явление является следствием высвобождения огромной внутренней энергии вещества, а сами аппараты – ее генераторами.

В работе приведены данные по повышению прочности цементных композиций, активация вяжущего которых производилась в аппаратах с вихревым слоем. Путем 4-х факторного эксперимента определены основные параметры активации вяжущего с целью наибольшего повышения прочности и долговечности цементных композиций. Так, например, установлено повышение ранней прочности мелкозернистого бетона до 3-х раз, а с интенсификаторами помола до 5.5 раз. Выявлены основные закономерности структурообразования цементных композиций методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Предложена технологическая схема производства железобетонных изделий с применением аппаратов с вихревым слоем.

## *Авторский указатель*

Arinstein A.	6	Афанасьева Е.А.	191
Brabec C.J.	103	Ахмадиев Н.С.	192
Bulavka V.N.	27	Ахметова В.Р.	192
Khakimullin Yu.N.	160	Бабанлы Б.Н.	164
Kissin Y.V.	48	Багирова Ш.Р.	110
Kobzar Ya.L.	28	Бадамшина Э.Р.	54, 66, 74, 91, 127
Min J.	103	Байков А.В.	128
Minkin V.S.	160	Баймуратова Г.Р.	87
Qasim L.N.	85	Бакешко А.В.	153
Rubtsov I.V.	85	Бакова Г.М.	42
Rubtsova N.I.	85	Балабанова Ф.Б.	47
Shekera O.V.	28	Балакина М.Ю.	40, 119
Shevchenko V.V.	28	Балакирев Д.О.	101
Sukhanov P.P.	160	Баранцова А.В.	30, 36, 130
Tkachenko I.M.	28	Барелко В.В.	138
Zaikov G.E.	160	Басалаев А.С.	124
Абдрахманова Л.А.	86, 109	Батенькин М.А.	77, 140, 189, 204
Абдулхакова А.А.	179	Бегенова Б.Е.	135
Абрамов И.Г.	52, 55	Бекназаров Х.С.	112
Авдеева В.В.	98	Бекташи Н.Р.	31, 110
Агина Е.В.	106, 107	Белецкая И.П.	107
Азаров В.Г.	206	Белов Г.П.	33, 56
Алдошин С.М.	64	Беломоина Н.М.	117
Алексамян К.В.	200	Бендерский В.А.	113, 114
Алексеева Е.И.	39	Березин М.П.	42, 196
Алиева Р.В.	110	Берлин А.А.	35, 98, 182
Амельченко М.О.	111	Бермешев М.В.	57
Амиров Р.Р.	206	Билалов Р.Р.	139, 210, 211
Амирова Л.М.	137	Биличенко Ю.В.	8
Андрианова З.С.	69	Богданова В.В.	115
Анохина М.А.	77	Богданова Л.М.	87, 93
Апанович Н.А.	37, 177	Бойко В.П.	32
Аристов В.М.	171	Борисов С.В.	116
Арсеньев М.В.	67, 152, 187	Борщев О.В.	102, 104, 106
Астанина М.В.	193	Бочкарев Е.С.	118
Астахов П.А.	23	Бредов Н.С.	34
Атовмян Е. Г.	29		
Аунг Мьят Хейн	194		

Бубнова М.Л.	42, 89, 149	Галиханов М.Ф.	122
Бузин М.И.	117	Гарифуллин Н.О.	61, 62
Булатов П.В.	35	Гатаулина А.Р.	124, 185
Булгаков Д.А.	88	Глаголев Н.Н.	154
Булычев Б.М.	48	Гоева Л.В.	98
Булычева Е.Г.	117	Голодков О.Н.	33
Буравов Б.А.	118	Голубева Н.Д.	89, 94
Бусько Н.А.	30, 36, 130	Горбаренко А.В.	41
Бычков А.Н.	89, 94	Горбаткина Ю.А.	125, 126
Ваганов Г.В.	162	Горбунова И.Ю.	63, 72
Ваганов Е.В.	42	Горбунова М.А.	127
Валетова Н.Б.	193	Гордеева Е.В.	143
Вальцифер И.В.	82	Горенберг А.Я.	88, 128
Ваниев М.А.	12, 116, 156, 157, 168, 186	Горлов М.В.	34
Варламов В.П.	194	Горяшник Ю.С.	191
Варламов В.Т.	60	Грачев А.В.	98, 182
Варфоломеев М.С.	150	Грачев В.П.	42, 64, 149
Васильев А.А.	106	Гриневич Т.В.	35
Васильев В.Г.	117	Грищенко В.К.	20, 30, 32, 36, 130
Васильев С.Г.	149	Гришук А.А.	74, 91
Васильева О.О.	154	Грянко И.И.	129
Васильева Т.М.	194	Гудзенко Н.В.	30, 36, 130
Вахонина Т.А.	40, 119	Гуменная М.А.	20
Вашуркин Д.В.	61, 62	Гумеров А.М.	131
Виноградов Д.Б.	35	Гуркова Э.Л.	169
Владимиров Л.В.	182	Гуров Д.А.	65
Власова Н.П.	120	Гурьева Л.Л.	91
Внутских Ж.А.	175, 208	Гусев Д.О.	132, 157
Вовк А.И.	205	Гусейнов И.А.	164
Волков В.И.	149	Давлетбаев Р.С.	131
Волкова Е.Р.	208	Давлетбаева И.М.	131, 133
Воронцова А.С.	121, 145	Данилова А.С.	159, 197
Ворончихин В.Д.	78, 79	Даровских А.В.	80
Выдрин А.Д.	34	Даулеткулова Н.Т.	38, 135
Вяселев О.М.	144	Дебердеев Р.Я.	99, 122, 163, 210
Габдрахманов И.А.	122	Дебердеев Р.Я.	122
Гагиева С.Ч.	48	Дебердеев Т.Р.	139, 202, 210, 211
Гаджиев Р.Б.	118	Дементьева М.А.	180
Галимзянова Н.Ф.	192	Дёмина А.Н.	37
Галимзянова Р.Ю.	123		

Денисова Н.С.	134	Иржак В.И.	7, 24, 93
Джалилов А.Т.	112, 199	Исмаилова А.А.	110
Джалмуханова А.С.	54, 64, 66	Исмаилова Р.И.	164
Джардималиева Г.И.	7, 89, 92, 94, 184	Истомина Т.С.	175
Джафаров В.Д.	31	Ищенко Н.Я.	164
Дмитряков П.В.	101	Каблов В.Ф.	143
Долгова Е.В.	191	Кадырова А.А.	40, 119
Дорохов В.Г.	138	Каминский В.А.	23
Дорошенко Ю.Е.	63	Карнаух Г.Е.	144
Драчев А.И.	169	Карпов С.В.	41, 54, 68
Дугин С.Н.	169	Касаикина О.Т.	195, 196
Дутов М.Д.	52, 55	Кахраманлы Ю.Н.	164
Дюбко Т.С.	201	Каюмов М.Н.	131
Егорова Н.А.	141	Кейбал Н.А.	143
Ергожин Е.Е.	38, 135, 181	Кербер М.Л.	63
Есин А.С.	34	Ким И.П.	113, 114
Жаворонок Е.С.	22, 37, 95, 170	Киреев В.В.	8, 34, 50, 72
Забалов М.В.	16, 43	Кирюхин Д.П.	138
Загоскин С.Н.	173	Киселев А.Н.	106
Зайцев С.Д.	189	Киселёв А.Н.	107
Зайченко Н.Л.	64, 155	Кисельков Д.М.	175
Замуруев О.В.	205	Киченин С.М.	139, 202, 210
Зарипов И.И.	131	Кичигина Г.А.	138
Зау Йе Мьинт	194	Клеймюк Е.А.	104
Захарина М.Ю.	67	Клименко Н.С.	20
Захарова Н.А.	136	Клюев И.Ю.	90
Зиганшин М.А.	124	Кобец О.И.	115
Зинатуллина К.М.	195	Ковалева А.Е.	156
Золотова А.Ю.	146	Ковригина Т.В.	135, 181
Ибатуллин И.М.	137	Ковылин Р.С.	140, 189
Ибрагимов Р.А.	211	Козьмина Н.С.	141
Иванова Н.В.	40, 119	Колесников Т.И.	55
Иванова-Мумжиева В.Г.	125, 128	Кольцова Л.С.	155
Ивановская К.А.	39	Компаниец А.М.	201
Ильин А.А.	129, 134	Комратова В.В.	54, 66
Имамутдинов И.В.	123	Конев А.Н.	142
Индейкин Е.А.	120, 129, 134, 136, 145, 146, 158, 176, 197	Конторов А.М.	49
		Королович В.Ф.	20
		Короткова Н.П.	46
		Корохин Р.А.	126, 128
		Костенко В.А.	63

Костин А.Ю.	113	Лебедев Е.В.	151
Костицын А.В.	176	Лебедева О.В.	125
Костромина Н.В.	171	Левина М.А.	16, 43
Кочетков В.Г.	143	Лексин В.В.	210, 211
Кочетова Я.В.	36	Леньшина Н.А.	152, 187
Кочнов А.Б.	116, 168	Лесничая В.А.	89
Кочнова З.А.	37	Лисаневич М.С.	123
Красовский В.Г.	117	Логинова А.А.	200
Кривоногова Е.А.	138	Лодыгина В.П.	54, 66
Кривцова Н.С.	58	Лопатин С.А.	194
Крисюк Б.Э.	60	Лукьянов А.Е.	44
Кудинкина И.А.	134	Лунев И.В.	122
Кудрявцев П.Г.	10	Лупоносов Ю.Н.	101, 103, 105
Кузина Н.Г.	180	Любомов А.В.	155
Кузнецов А.А.	11, 23, 52, 53, 55, 206	Любимова Г.В.	155
Кузнецов Н.Т.	98	Магсумова А.Ф.	137, 178
Кузнецова М.Г.	58, 169	Мазильников А.И.	131
Кузнецова Ю.Л.	193	Майсурадзе Н.В.	109
Кузуб Л.И.	91	Макарова М.А.	175, 208
Кулагина Т.П.	69, 144	Малафеева Э.В.	197
Кулешова Н.В.	193	Малинина Е.А.	98
Куликова Т.И.	140	Малков Г.В.	61, 62, 68, 70, 153
Кулябко Л.С.	92	Мамедов Б.А.	31
Куперман А. М.	90	Мамедова Е.М.	110
Куперман А.М.	88, 126, 128	Маннанов А.Л.	101, 105
Курбатов В.Г.	121, 145, 146, 167	Мардалейшвили И.Р.	155
Куркин А.И.	161	Мартыненко В.М.	114
Курмаев Д.А.	48	Матвеева И.А.	154, 155
Курмаз С.В.	75, 144, 147, 148	Матвиенко О.В.	117
Курочкин С.А.	42, 64, 75, 149	Маткивская Ю.О.	45
Кутинова Н.Б.	150	Махонина Л.И.	149
Кутырева М.П.	124, 185	Машляковский Л.Н.	141, 180
Куц П.П.	138	Медведев В.П.	156, 157, 168
Кыдралиева К.А.	92, 162	Медведев Г.В.	157
Лагутин М.В.	136	Мельников Е.А.	181
Лалаян В.М.	182	Менсов С.Н.	77, 204
Лалаян С.С.	48	Милославская В.В.	158
Лапин С.М.	80	Милославский Д.Г.	16, 47
Ласковенко Н.Н.	151	Минаев Н.В.	154



Минеева Н.С.	159, 197	Петрунина Е.С.	178
Минкин В.С.	174	Пискарев М.С.	206
Минсафина А.Г.	161	Поливанов А.Н.	49
Михайлов Ю.М.	80	Полинская М.С.	106
Михеев С.В.	46	Полуштайцев Ю.В.	77, 152, 204
Молчанов Е.С.	162	Пономаренко С.А.	13, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107
Момзяков А.А.	99, 163		
Мочалова Е.Н.	122	Потапова Н.В.	196
Муртазина Л.И.	123	Психа Б.Л.	71
Мустафаев А.М.	164	Пугачева Т.А.	167
Мухаметова А.М.	165	Пудовкин В.В.	143
Мухитдинова Б.А.	38	Пыхтин А.А.	96
Мясников В.А.	194	Рабенюк Е.В.	65, 93, 94
Мясоедова В.В.	198	Рабинович А.Л.	14
Назаров И.Г.	110	Раухваргер А.Б.	24
Нгуен Л.Х.	166	Рахматуллина А.П.	47
Нечволодова Е.М.	182	Решетова Е.Н.	175
Низамов Р.К.	86	Ришина Л.А.	48
Никитина А.И.	38	Роговина С.З.	200
Никифорова Г.Г.	117	Розенцвейт В.А.	15, 73
Никулова У.В.	81	Ролдугин В.И.	95, 170
Новаков И.А.	12, 116, 132, 157, 168, 172	Романова Л.Б.	80
Новиков В.Т.	44	Рускол И.Ю.	39
Новиков Г.Ф.	65, 93, 94	Рыжкина А.А.	168
Новопольцева О.М.	143	Рыжова О.Г.	49, 169
Нугманов О.К.	99, 139, 202	Сакибаева С.А.	156
Нуркулов Ф.Н.	199	Сакович Р.А.	182
Нуртдинова Г.М.	192	Сарваров Т.М.	119
Образцова Н.А.	148	Сарычев И.А.	50
Овчинников А.Н.	79	Сатбаева Н.С.	47
Олихова Ю.В.	166	Сафиуллина З.Г.	210
Онучин Д.В.	72	Семенова Г.К.	55
Осипчик В.С.	166, 171	Семенычева Л.Л.	45, 51, 193
Паращук Д.Ю.	105	Сеничев В.Ю.	175, 208
Пахомова Ю.С.	201	Сенчихин И.Н.	22, 95, 170
Перепелицина Е.О.	42, 56, 149	Сербин С.А.	171
Петлин И.А.	161	Серушкина О.В.	52
Петров А.О.	70	Серый П.В.	23
Петров Л.В.	71	Сидоренко Н.В.	132, 172, 186
Петрович О.М.	205	Сизов А.С.	106

Сильченко Ю.А.	36	Улахович Н.А.	124, 185
Симонов-Емельянов И.Д.	96	Урюпина О.Я.	95, 170
Сиротин И.С.	8, 50, 72	Устимов А.В.	53
Скачкова В.К.	98, 182	Устиновская М.А.	177
Скоротецкий М.С.	102, 104	Фадеева К.С.	99, 163, 202
Слободинюк А.И.	175	Фадеева Н.В.	75
Смирнов Л.П.	69	Фальченко З.В.	30
Смирнов М.А.	40, 119	Фатихова Р.Р.	122
Соковнин О.М.	173	Фиговский О.Л.	10
Солдатова А.Е.	52	Филатов С.Н.	8, 50, 72
Соловьев М. Е.	159	Филипович А.Ю.	30
Соловьев М.Е.	24	Фирсова А.И.	54
Соловьева А.Б.	154	Хакимболатова К.Х.	38
Соловьянов А.А.	35	Хакимуллин Ю.Н.	123, 161
Солодилов В.И.	126, 128	Харитонов Е.В.	95, 170
Солодухин А.Н.	103, 105	Хасанова Э.М.	124
Соляников В.М.	71	Хасков М.А.	191
Сопотов Р.И.	63	Хатмуллина К.Г.	87
Стегно Е.В.	182	Хафизов В.А.	178
Стороженко П.А.	169	Хмелевская Ю.А.	159
Стоцкая О.А.	73	Хозин В.Г.	86, 109, 179
Строганов В.Ф.	111, 165	Хомко Е.В.	180
Стрюцкий А.В.	20	Храмеева Н.П.	195
Сурин Н.М.	101, 102, 104	Цегельская А.Ю.	52, 53, 55
Суровяткина Е.В.	207	Целищев Ю.Г.	82
Суханов П.П.	174	Цукрук В.В.	20
Талис А.Л.	14	Чалов Т.К.	135, 181
Тарасов А.Е.	74, 91	Чалых А.Е.	17, 81, 83, 207
Тарасов В.Н.	46	Чвалун С.Н.	101, 105
Терешатов В.В.	175, 208	Чеканова В.В.	201
Тигер Р.П.	16, 43	Чекусова В.П.	106, 107
Тимашев П.С.	154	Челноков Е. А.	67
Тимофеев И.А.	169	Черникова Е.В.	18
Тимофеев П.А.	169	Чернышева А.И.	34
Тихомирова А.О.	176	Черняк А.В.	114
Ткаченко Л.А.	182	Чесноков С.А.	19, 140, 142, 152, 187
Труль А.А.	106, 107	Чечет Ю.В.	67
Тужиков О.О.	118	Чуканова О.М.	56
Тулибаева Г.З.	87	Чугаев Б.Р.	86
Турусов Р.А.	25	Шамсутдинов А.Ш.	82
Тускаев В.А.	48		

Шапагин А.В.	83	Шиенок А.И.	155
Шастин А.В.	70	Широкова В.В.	186
Шаулов А.Ю.	98, 182	Шорунов С.В.	57
Шахнес А.Х.	52	Шульгин К.А.	141
Шашкова В.Т.	154, 155	Шурыгина М.П.	67, 187
Шевалдина Ю. М.	159	Шухардин Д.М.	127
Шевалдина Ю.М.	197	Щербакова Г.И.	58, 150
Шевченко В.В.	20	Эдельштейн О. А.	188
Шека Е.Ф.	29	Эркаев А.М.	112
Шерстнева Н.Е.	177	Юдин В.В.	142, 189
Шерстнёва Н.Е.	37	Юдин В.Е.	162
Шершнев В.А.	184	Яблоков М.Ю.	117
Шершнева И.Н.	184	Яковлев И.Д.	99, 139, 202
Шестакова А.К.	39	Якуньков А.Г.	68
Шигапов М.Я.	185	Ярмоленко О.В.	87

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**ОЛИГОМЕРЫ-2017**

**Сборник трудов  
XII Международной конференции  
по химии и физикохимии олигомеров**

**Черноголовка, 16 – 21 сентября 2017 г.**

**ТОМ 2**

*Ответственный за выпуск М.П. Березин*

Подписано в печать 23.09.2017 г.  
Формат 60х90 1/16. Гарнитура «Times».  
Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Тираж 200 экз. Заказ № 70158/2.

Отпечатано в типографии «Onebook.ru»  
ООО «Сам Полиграфист»  
129090 г. Москва, Протопоповский переулок, д. 6  
Тел. (495) 545-37-10  
E-mail: [info@onebook.ru](mailto:info@onebook.ru)  
[www.onebook.ru](http://www.onebook.ru)

ISBN 978-5-00077-637-7

